ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 9 MAI 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce la mort, survenue à Bilthoven, Pays-Bas, le 26 avril 1960, de M. **Wander Johannes de Haas**, Associé étranger de l'Académie. Il invite celle-ci à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Arnaud Denjoy** signale la présence de M. **Gregory Moïsil**, Membre de l'Académie roumaine, Professeur à l'Université de Bucarest. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 10 novembre 1958 et enregistré sous le n° 13.899 est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Médecine et Chirurgie.

L'Académie est invitée à se faire représenter à la Cérémonie qui aura lieu à Berlin, le 27 mai 1960, à l'occasion du cinquantième anniversaire de la mort de **Robert Koch**, qui fut Associé étranger.

L'Académie est informée

du **Colloque général sur la Zone aride**, qui aura lieu à Paris, du 11

au 18 mai 1960, sous les auspices de l'Organisation des Nations Unies pour l'Éducation, la Science et la Culture;

de la séance solennelle que tiendra la **Société d'Études de Mozambique** le 6 septembre 1960, à Lourenço Marques, à l'occasion du trentième anniversaire de sa fondation.

M. **Louis de Broglie** fait hommage d'un Ouvrage de M. Francis Halbwachs, dont il a écrit la *Préface*, et qui est intitulé : *Théorie relativiste des fluides à spin. Recherches sur la dynamique du corpuscule tournant relativiste et l'hydrodynamique relativiste des fluides dotés d'une densité de moment angulaire interne.*

M. **Robert Courrier** offre à l'Académie, de la part du Conseil d'administration de la Fondation Singer-Polignac, une reproduction photocopiée du *Thresor de la langue françoise tant ancienne que moderne* publiée par Jean Nicot en 1621.

M. **Henri Humbert** dépose sur le Bureau un fascicule de la *Flore de Madagascar et des Comores* (*Plantes vasculaires*), qu'il dirige : 5e famille. *Polypodiacées* (*sensu lato*), par Mme Tardieu-Blot. Tome II.

Les Ouvrages suivants sont présentés

— par M. **Paul Montel** : Academia Republicii populare Romîne. Ştiinţă şi tehnică. 16. Radu Bădescu. *Introducere în studiul ecuaţiilor funcţionale alternativa lui Fredholm.*

— par M. **Georges Chaudron** : *La grande industrie chimique de base*, par Henri Guérin;

M. le **Secrétaire Perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Amilcar Vasiliu. *Asolamentele raţionale.*

2° Jean Nicolesco. *Travaux scientifiques.*

3° Iuliu Bărbat şi Francisc Pălfy. *Stadiul de iarovizare şi stadiul de lumină la plante.*

4° Academia Republicii populare Romîne. *Fauna Republicii populare Romîne. Plathelminthes.* Volumul II. Fascicula 1. *Clasa Monogenoidea* de Elena Roman-Chiriac.

5° Id. Biblioteca medicală. A. Kreindler și M. Steriade. *Cerebelul. Studii de fiziologie experimentală și clinică.*

6° Id. id. XVIII. Anatol Grințescu și Constantin Iacob. *Boli transmisibile de la animale la om. Viroze și rickettzioze, bacterioze, micoze, protozooze, helmintoze, arahnoze, entomoze.*

7° Id. id. XIX. *Capilarul. Fiziopatologie și clinică* de C. Mihai.

8° Id. id. XX. *Substituenții macromoleculari de volum ai plasmei*, de G. Eșanu și S. Banc.

9° Id. Biblioteca de zootehnie și medicină veterinara. IV. I. Adameșteanu, A. Nicolau și H. Bârză. *Semiologie. Medicală veterinara.*

10° Id. Biblioteca de biologie vegetală. II. *Flora și vegetația văii sebeșului* de Al. Borza.

11° Id. Biblioteca de geologie și paleontologie. V. Virginia Barbu. *Contributii la cunoașterea genului Hipparion.*

12° Id. Biblioteca științelor tehnice. VI. *Aplicarea ecuatiilor cu diferente finite la calculul plăcilor curbe subtiri*, de Mircea Soare.

ÉLECTIONS, DÉLÉGATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de physique, en remplacement de M. *Jean Cabannes*, décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour.	2e tour.
Nombre de votants..........	63	64
	Nombre de suffrages.	
M. Jean Laval..............	20	34
M. René Lucas..............	14	12
M. Pierre Auger............	13	9
M. Yves Le Grand..........	9	1
M. Alfred Kastler...........	7	8

M. **Jean Laval**, ayant obtenu la majorité des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

M. **René Fabre** est désigné pour représenter l'Académie dans la Commission des **Recherches scientifiques sur le grisou, les poussières et les explosifs employés dans les mines**, en remplacement de M. *Paul Lebeau*, décédé.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIQUE CÉLESTE. — *Pulvérisation cathodique et noyaux cométaires.* Note de M. **Alexandre Dauvillier.**

L'auteur montre que les phénomènes cométaires peuvent être en partie, attribués au milieu gazeux interplanétaire produisant un effet analogue à la pulvérisation cathodique des tubes à vide.

On sait que le sodium apparaît fréquemment dans les spectres cométaires dès que le noyau atteint le niveau de l'orbite de Vénus. Pour connaître la température superficielle acquise par une roche cosmique à cette distance du Soleil, on peut utiliser les lois du rayonnement connaissant l'albedo des météorites pierreuses. Mais, il est plus sûr, connaissant les températures observées sur les faces insolées de Mercure et de la Lune, d'interpoler rectilignement le graphique bilogarithmique correspondant. On trouve ainsi : $T = 500^{\circ}$ K, ou $t = 230^{\circ}$ C.

Une telle température est notoirement insuffisante pour évaporer des silicates du type des péridots et en dissocier thermiquement les molécules. Aussi a-t-on invoqué l'action du rayonnement électronique solaire. Mais celui-ci, à moins d'être fortement concentré, ne saurait posséder une densité énergétique très supérieure à celui de la « constante solaire ».

Nous avons montré dans une précédente Note (1) que le milieu gazeux interplanétaire était entretenu par un « vent » solaire radial dû à la pression de la radiation photosphérique, ayant la nature du « mélange » de Russell, et animé d'une vitesse moyenne d'une cinquantaine de kilomètres par seconde. Nous trouvions (2) l'origine de l'hydrogène et du sodium ionosphériques dans ce gaz solaire interplanétaire capturé par notre planète.

La densité de ce milieu, au niveau de l'orbite de Vénus peut aussi s'estimer par interpolation rectiligne, sur un graphique bilogarithmique connaissant la densité au niveau de la chromosphère (10^9 atomes/cm^3) et aux confins du système solaire, où l'on retrouve le milieu gazeux interstellaire. On trouve ainsi une densité de 10^5 atomes d'hydrogène et d'hélium par centimètre cube.

Les noyaux cométaires sont animés, à cette distance du Soleil, d'une vitesse de l'ordre d'une cinquantaine de kilomètres par seconde, si bien que la vitesse relative d'un noyau par rapport aux atomes du gaz atteint une centaine de kilomètres par seconde. Dans ces conditions, l'atome

d'hydrogène possède une énergie cinétique de 50 eV par rapport au noyau et l'atome d'hélium une énergie de 200 eV. Tout se passe comme si le noyau était soumis, à la cathode d'un tube à vide, au bombardement d'ions positifs doués de cette énergie. On sait que, dans ces conditions, il serait le siège d'une abondante pulvérisation cathodique. Dans ce phénomène, les atomes de la cathode sont expulsés, à basse température, du réseau cristallin, à l'état atomique, ce qui explique comment le spectre du sodium peut apparaître sous l'excitation du rayonnement lumineux solaire. L'énergie de liaison des atomes dans le réseau étant de l'ordre de l'électron-volt, l'impact de chaque atome d'hélium pourrait extraire 200 atomes du noyau cométaire.

L'expérience peut se réaliser aisément dans un tube de Crookes en verre alcalin. Si l'on chauffe la paroi de verre à une température de 200° C en présence du rayonnement de la lumière négative, le spectre du sodium n'apparaît pas. Mais si l'on fait tomber le faisceau cathodique sur la paroi, le verre se charge négativement, s'entoure d'un espace obscur, est bombardé par un afflux cathodique d'ions positifs lents et le spectre du sodium se manifeste aussitôt.

Au niveau de l'orbite de Vénus, le noyau cométaire sera bombardé par un flux de $10^5 \times 10^7$, soit 10^{12} atomes, par centimètre carré et par seconde, correspondant, dans un tube à vide, à un afflux de 1/6e de microampère. L'évaporation atteindrait plus de 10^{14} atomes.$cm^{-2}.s^{-1}$. Les météorites pierreuses renfermant environ 1 % de sodium, la masse de cet élément mise en liberté à l'état gazeux, serait de 10^{12} atomes.$cm^{-2}.s^{-1}$, ce qui excède déjà 100 fois la masse totale du sodium de l'ionosphère, soit 10^{10} atomes/cm^2.

La vitesse orbitale de Mercure, qui ne s'ajoute pas à celle du vent solaire, est trop faible (48 km/s), pour donner lieu à un effet cométaire visible, par suite de son éclat. Mais une comète artificielle, gravitant plus près du Soleil, pourrait en démontrer l'existence.

Mais la pulvérisation cathodique s'accompagne aussi de la projection d'*agrégats* solides et l'on peut voir, dans cet effet, l'origine de la traînée poussiéreuse laissée par le noyau sur son orbite et des queues constituées de fumées.

Ce phénomène s'amplifiera grandement lorsque le noyau se rapprochera du Soleil. Quelques comètes ont rasé la surface de la photosphère en traversant un milieu dont la densité approchait 10^8 atomes/cm^3, à la vitesse de 500 km/s. L'évaporation atomique était alors : 25×10^3 fois plus grande que dans l'exemple précédent. Il n'est pas surprenant, que, dans ces conditions, les spectres du magnésium, du nickel et du fer, aient été visuellement perçus.

Le même phénomène a encore lieu, avec une bien plus grande rapidité, lorsqu'un grain de poussière cosmique, animé d'une vitesse comprise

entre 12 et 72 km/s, pénètre dans la haute atmosphère et y rencontre des molécules d'oxygène et d'azote quasi au repos. On peut montrer qu'il doit être totalement volatilisé, sans élévation de température, sur un court trajet, en produisant un météore.

(1) A. Dauvillier, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1265.
(2) A. Dauvillier, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1901.

MICROSCOPIE. — *Microscopie par rayons* X.

Note (*) de MM. **Gaston Dupouy**, **Frantz Perrier** et **Pierre Verdier**.

L'objet à examiner est placé dans l'air devant une source ponctuelle de rayons X. Sur un récepteur sensible aux rayons X, disposé à une distance convenable, on obtient une image homothétique de l'objet. Cette méthode convient particulièrement à l'étude des objets vivants et des objets opaques aux autres rayonnements.

L'examen par microscopie optique de la structure de certains objets relativement épais ne peut se faire qu'en ayant recours à de nombreuses coupes successives : leur observation permet de reconstituer les détails internes du spécimen. Cette méthode présente deux inconvénients : elle est longue et elle peut provoquer l'altération des structures étudiées.

L'idée de réaliser un microscope utilisant les rayons X est déjà ancienne. Avec un tel instrument, on pourrait observer les détails de structure d'objets opaques à d'autres rayonnements, qu'il s'agisse de lumière visible ou encore d'électrons.

Malheureusement, l'indice de réfraction de tous les matériaux pour les rayons X est très voisin de l'unité, et il est impossible de faire des lentilles de courte distance focale permettant de focaliser efficacement les rayons X. C'est donc par d'autres voies qu'a été abordée la solution du problème qui nous occupe. Nous ne parlerons ici que de deux méthodes dans lesquelles n'entre en jeu aucun système focalisant les rayons X.

Microradiographie par contact. — On opère d'une manière analogue à celle de la radiographie médicale [1]. L'objet est appliqué contre une émulsion sensible aux rayons X; on obtient une image dont le grandissement est voisin de l'unité. On procède ensuite, par les méthodes habituelles, à l'agrandissement de la photographie obtenue. Le grossissement total se trouve limité par les dimensions du grain de l'émulsion et il est difficile, dans les meilleures conditions, d'obtenir une résolution inférieure à 1 μ.

Le grand avantage de ce procédé est sa simplicité. Il nécessite seulement l'usage d'un tube à rayons X à foyer assez fin, muni d'une fenêtre transparente au rayonnement X.

Microradiographie par projection. — Le principe de cette méthode est le suivant (*fig.* 1). Imaginons qu'on puisse réaliser une source S de rayons X, *rigoureusement ponctuelle.* L'objet O est placé dans l'air, devant cette source, et dans un plan perpendiculaire au rayon moyen du faisceau issu de S. La distance de la source à l'objet est a.

Sur un récepteur P, sensible aux rayons X, à la distance b de S, on obtient une image homothétique de l'objet. Cette image sera, en réalité, la projection de l'objet avec un grandissement $G = b/a$.

Le contraste de l'image est dû au fait que les différents points de l'objet présentent des transparences variables au faisceau de rayons X.

Une telle source ponctuelle de rayons X peut être obtenue simplement en plaçant un diaphragme de très faible ouverture devant une source normale de rayons X : c'est la méthode de la chambre obscure, à trou d'épingle. Czermack ([2]) fit les premières radiographies, par ce procédé, en 1896. Malheureusement, l'intensité du faisceau utilisé est très faible et il est impossible d'obtenir des photographies d'un grossissement appréciable avec des temps de pose raisonnables.

En 1939, von Ardenne ([3]) et L. Marton ([4]) eurent l'idée de réaliser une source ponctuelle de grande brillance en focalisant un faisceau

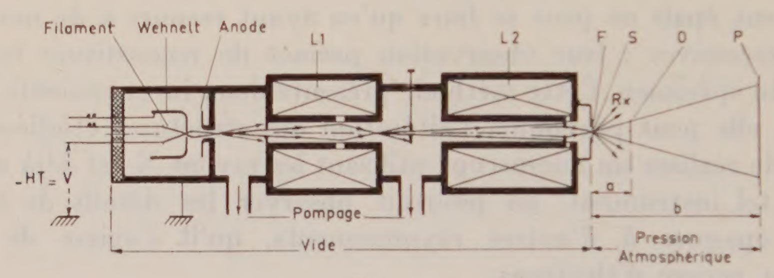


Fig. 1.

d'électrons sur une anticathode appropriée, au moyen de lentilles électroniques. Dans ces conditions, le diamètre de la source de rayons X ne dépasse pas quelques dixièmes de microns.

Un instrument de ce type fut construit en 1951 par Cosslett V. E. et Nixon W. C. ([5]). Divers perfectionnements ont été, depuis, apportés à ce dispositif ([6]). Nous allons donner une description sommaire de l'appareil que nous avons réalisé au Laboratoire (*fig.* 1).

Le canon à électrons se compose d'un filament de tungstène, de 1/10e de millimètre de diamètre, porté à l'incandescence par un courant électrique. La pointe du filament émet des électrons. Un cylindre de Wehnelt, porté à un potentiel légèrement négatif par rapport au filament, joue le rôle de première lentille électrostatique. La section du faisceau d'électrons est minima en un point appelé *cross-over*.

Entre le filament et l'anode percée d'une ouverture, on applique une différence de potentiel V convenable, destinée à accélérer le faisceau d'électrons. Dans nos expériences, V variait de 3 à 20 kV. La longueur d'onde des rayons X avait ainsi des valeurs comprises entre 6 et 1 Å.

Deux lentilles électroniques magnétiques : le condenseur L_1 et l'objectif L_2 forment sur l'anticathode F une image S du cross-over, réduit environ 100 fois.

L'anticathode est une feuille d'or très mince de quelques dixièmes de micron d'épaisseur; elle sépare le corps de l'instrument dans lequel on a fait le vide, du milieu extérieur où règne la pression atmosphérique. Nous utilisons le faisceau de rayons X émis dans l'air à travers la feuille d'or.

Fig. 2. — Diatomée. V = 5,5 kV.

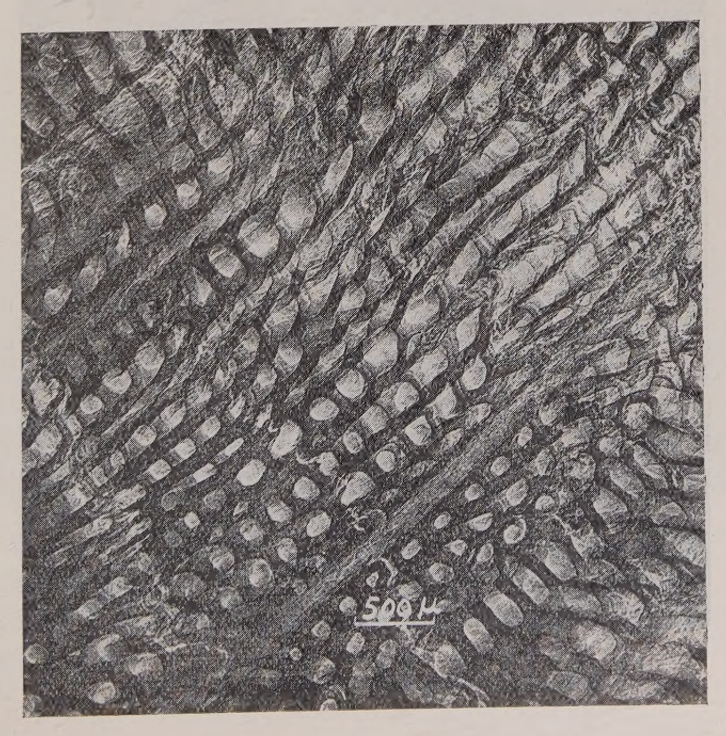


Fig. 3. — Pin des Landes. V = 10 kV.

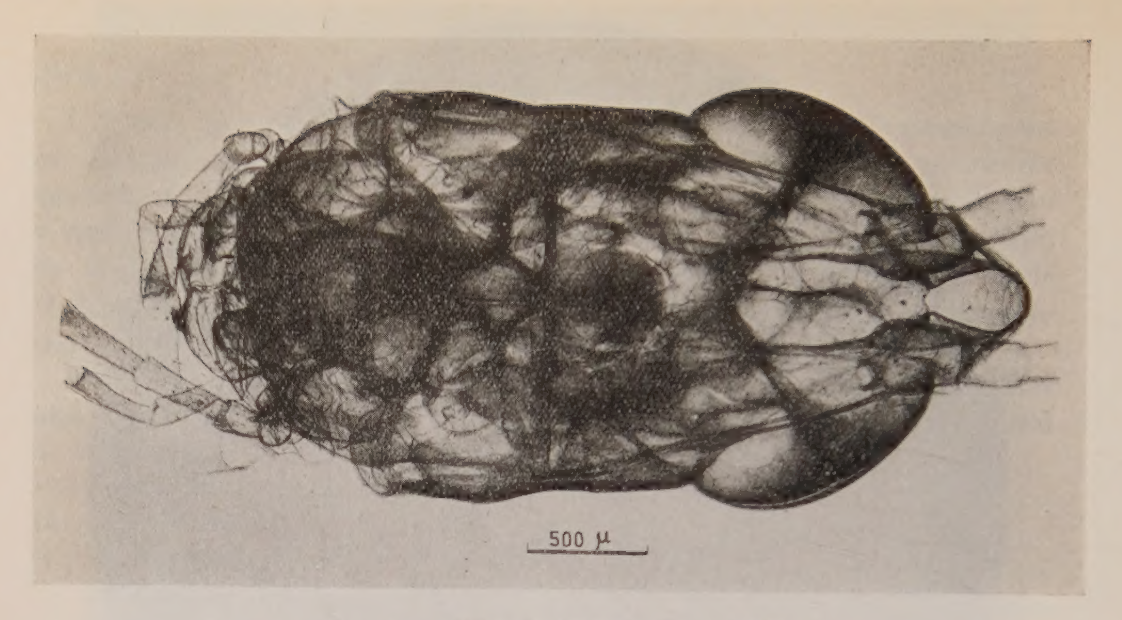


Fig. 4. — Tête de Criquet. V = 10 kV.



Fig. 5. — Feuille de Rosier. V = 7,8 kV.



Fig. 6. — Tête de moustique. V = 10 kV.

Possibilités et limites du microscope à rayons X. — Le pouvoir séparateur de l'instrument est limité par trois facteurs essentiels : la diffraction; l'existence d'une zone de pénombre due aux dimensions finies de la source; les aberrations des lentilles électroniques.

L'étude détaillée de ces différents points fera l'objet de prochaines publications. Cette Note est simplement destinée à présenter l'appareil, ainsi que quelques-unes des images obtenues. C'est pourquoi nous nous bornerons à indiquer les résultats essentiels de l'étude en question.

La longueur d'onde des rayons X est considérablement plus faible que celle des radiations visibles, si bien que dans les conditions actuelles de fonctionnement du microscope à rayons X, c'est la pénombre et non la diffraction qui limite le pouvoir séparateur.

On démontre que la distance de deux points voisins de l'objet qui peuvent encore être séparés est égale au diamètre de la source S. Celui-ci peut varier dans une large mesure si les aberrations des lentilles électroniques sont importantes. Nous indiquerons, en particulier, comment nous avons réussi à faire disparaître l'astigmatisme qui est une cause de perturbation profonde de la netteté et de l'intensité des images.

Résultats. — La résolution obtenue sur les photographies que nous présentons peut atteindre 3/10e de micron. Les grossissements utiles dépassent 1000.

La durée du temps de pose est de l'ordre de quelques minutes.

Les objets observés n'ont subi aucune préparation (*fig.* 2 à 6).

On remarquera que la profondeur de champ est considérable; si bien que toutes les parties d'un objet épais apparaissent au point sur l'image, mais avec des grandissements différents.

Dans d'autres publications, nous donnerons des exemples d'applications du microscope à rayons X dans des domaines très variés qui intéressent aussi bien la biologie que la médecine, la métallurgie, etc.

Le microscope à rayons X apparaît déjà comme un puissant instrument d'étude, dont les applications doivent être particulièrement fécondes dans divers domaines de la recherche scientifique.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) C. P. Heycock et F. H. Neville, *Proc. Chem. Soc.* (London), 73, 1898, p. 714; P. Goby, *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 686; A. Dauvillier, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 1287; P. Lamarque, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 684; G. A. G. Mitchell, *Brit. J. Radiol.*, 24, 1951, p. 110; A. Engström, *Progress in Biophysics and Biophysical Chemistry*, 1, London, 1950, p. 164); *Physiol. Rev.*, 35, 1953, p. 190; *Proc. Symposium*, Cambridge, 1956; *Acad. Press*, New York, 1957, p. 24; J. J. Trillat, *Rev. Sc.*, Paris, 78, 1940, p. 212.

(2) P. Czermack, *Ann. Physik*, 60, 1896, p. 760.

(3) M. von Ardenne, *Naturwissenschaften*, 27, 1939, p. 485.

(4) L. Marton, *Rapport interne*, Société R. C. A., 1939.

(5) V. E. Cosslett et W. C. Nixon, *Nature*, 168, 1951, p. 24; *Proc. Roy. Soc.*, 140, 1952, p. 422; *J. Appl. Phys.*, 24, 1953, p. 616.

(6) J. B. Le Poole et Ong Sing Poen, *Proc. Symposium*, Cambridge, 1956; *Acad. Press*, New York, 1957, p. 91; W. C. Nixon, *ibid.*, 1957, p. 34.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Influence de l'activité motrice (nage à contre-courant) sur la 17-hydroxycorticostéroïdémie de la Truite arc-en-ciel* (Salmo gairdnerii *Rich.*). *Intervention probable de ce facteur dans l'activation de l'interrénal antérieur du jeune Saumon* (Salmo salar *L.*) *pendant sa migration d'avalaison.* Note (*) de M. **Maurice Fontaine** et Mme **Jeanine Leloup-Hatey.**

La nage à contre-courant entraîne une augmentation significative du taux plasmatique des 17-hydroxycorticostéroïdes chez la Truite, mais cette augmentation n'est observée que lorsque le poisson est fatigué par l'effort fourni. Nous sommes donc conduits à admettre que l'hyperfonctionnement de l'interrénal antérieur du jeune Saumon atlantique lors de sa migration catadrome (stade *smolt*) relève, *pro parte*, de l'agitation motrice liée à cette migration, le rôle de la smoltification elle-même n'étant cependant pas contestable.

Le jeune Saumon (*Salmo salar* L.) en migration catadrome ou *smolt* diffère du *parr* (sédentaire) par divers caractères morphologiques externes et internes, et par des différences de fonctionnements neuroendocriniens qui ont été rappelés dans des revues antérieures ([1]), ([2]).

Sans doute, certains de ces caractères externes, tel le dépôt de guanine dans les écailles, et internes, par exemple une certaine hyperactivité thyroïdienne, résultent-ils de l'évolution physiologique que représente la préparation à la migration — évolution qui se produit dans nos régions à la fin de l'hiver et au début du printemps — puisqu'on les observe chez les jeunes saumons sédentaires gardés en étang, et ayant acquis certains caractères externes et internes du *smolt* (*parrs-smolts*). Mais il n'est nullement exclu que l'activité motrice intense qui apparaît avec le comportement migratoire et qui se poursuit pendant toute la migration, n'intervienne aussi pour réaliser l'état physiologique particulier du stade *smolt*, capturé au cours même de sa migration.

La question se posait tout particulièrement en ce qui concerne l'activité si marquée de l'interrénal antérieur, mise en évidence chez le *smolt* ([3]), ([4]), car on sait que, chez le Mammifère, un effort musculaire intense et prolongé exerce, sur le cortex surrénal, une action stimulante ([5]). Pour étudier ce problème, nous avons été amenés à rechercher si, expérimentalement, il est possible d'activer le fonctionnement de l'interrénal antérieur d'un Poisson, en l'incitant à nager à contre-courant.

Nous avons choisi d'expérimenter sur un Téléostéen de la même famille que le Saumon, la Truite arc-en-ciel (*Salmo gairdnerii* Rich.) et nous avons utilisé comme critère d'activité de l'interrénal antérieur le test déjà employé pour étudier le fonctionnement de cette glande chez le jeune Saumon (*Salmo salar* L.) : le taux plasmatique des 17-hydroxycorticostéroïdes.

Les 91 truites utilisées, réparties en deux séries expérimentales, proviennent d'une même pisciculture de la région parisienne et sont nourries chaque jour pendant leur séjour

au laboratoire, avant ou pendant l'expérimentation, avec des boulettes confectionnées d'un mélange fait de 30 % de viande hâchée, de 30 % de granulés Sarb (6) et de 40 % d'eau.

SÉRIE I. — 75 truites de 80 à 250 g, ♂ et ♀, immatures ou sexuellement évoluées, sont utilisées en novembre, février-mars ou mai-juin. Pour déterminer l'influence de la nage à contre-courant sur la 17 hydroxycorticostéroïdémie, nous avons réparti ces poissons en deux lots dans les compartiments d'un bac allongé divisé en deux parties dans le sens de la longueur : dans l'un d'eux circule un courant d'eau produit artificiellement (vitesse : 40 cm/s) (7), dans l'autre se trouve une eau calme mais bien aérée.

Groupe I. — 48 truites sont saignées après un séjour plus ou moins long dans le compartiment « eau calme », sans avoir été soumises à l'action du courant d'eau (température de l'eau : 10 à 18°). Nous avons pu réunir ensemble toutes les valeurs obtenues chez les truites témoins de la série I, car, quel que soit le temps de séjour dans le bac d'expérimentation (1 ou 9 à 20 jours selon les cas), aucune différence significative de la teneur hormonale du plasma n'est mise en évidence.

Groupe II. — 13 truites sont saignées après avoir été soumises à l'action du courant d'eau pendant un temps relativement court (égal ou inférieur à 24 h). La température de l'eau est de 10 à 12°. Le bac est éclairé de façon continue pendant toute l'expérience et de façon égale dans les deux compartiments, car les poissons nagent plus énergiquement à contre-courant à la lumière qu'à l'obscurité ou à faible éclairement.

Groupe III. — 14 truites sont saignées après une période plus prolongée de lutte contre le courant. La température de l'eau varie de 12 à 18°. La nage est provoquée de 14 à 15 h par jour, pendant 9 à 20 jours, suivant la résistance des animaux, dans les conditions optimales d'éclairement décrites pour le groupe II. Pendant les périodes de repos, une aération satisfaisante de l'eau du compartiment « courant » est assurée.

SÉRIE II. — Le comportement de certains poissons dénote, après une nage prolongée à contre-courant, une fatigue plus ou moins accusée; l'élévation de la 17-hydroxycorticostéroïdémie constatée, pourrait être liée à l'apparition de cette fatigue. Pour éviter celle-ci, le compartiment « courant » du bac d'expérimentation est modifié. Deux chicanes sont ajoutées au premier et au deuxième tiers de la longueur totale, l'une sur la paroi droite, l'autre sur la gauche; des zones de calme relatif sont ainsi créées et l'animal peut temporairement s'y reposer. La vitesse du courant d'eau varie, selon le lieu, de 16,5 à 56 cm/s.

16 truites de 85 à 125 g, ♂ sexuellement évolués et ♀ généralement immatures, sont ainsi utilisées en novembre-décembre. La température de l'eau varie de 10 à 13° et ces poissons sont répartis dans les deux compartiments du bac d'expérimentation. Éclairement et durée quotidienne de nage sont semblables à ceux adoptés pour le groupe III.

Groupe IV. — 8 truites sont saignées après un séjour de 14 jours dans le bac d'eau calme.

Groupe V. — 8 truites sont sacrifiées après 14 jours de nage à contre-courant.

Le sang prélevé après section de la queue, est recueilli sur héparine, rapidement centrifugé et le plasma séparé. Les échantillons obtenus sur 2 à 5 truites sont réunis et les 17-hydroxycorticostéroïdes dosés par la méthode de Nelson et Samuels (8).

Les teneurs exprimées en microgrammes de 17-hydroxycorticostérone pour 100 cm^3 de plasma sont réunies en un tableau.

La 17-hydroxycorticostéroïdémie moyenne de la Truite arc-en-ciel est de $4,7 \pm 1,10$ μg dans la série I et de $3,9 \pm 1,05$ dans la série II. Dans les premières heures de lutte à contre-courant, il est possible que le taux hormonal plasmatique soit déjà modifié ($6,7 \pm 2,34$ μg) mais la variation observée n'est pas statistiquement significative ($P \geq 0,4$). Par contre, la teneur est très nettement augmentée lorsque la période de nage est prolongée pendant 9 à 20 jours ($16,2 \pm 3,70$ μg) et la différence déterminée par le traitement est statistiquement très significative ($P \geq 0,001$).

Enfin, dans les expériences de la série I, l'accroissement de la teneur paraît tout particulièrement important lorsque les poissons sont fatigués par l'effort musculaire qu'ils ont fourni. De l'examen des résultats de la série II, il ressort que l'apparition de la fatigue semble nécessaire pour que la nage à contre-courant détermine une augmentation de la 17-hydroxycorticostéroïdémie. En effet, le plus souvent, les teneurs supérieures aux teneurs du plasma des truites témoins sont celles du milieu intérieur de poissons qui ont montré un jour ou deux avant le sacrifice des signes de défaillance : ils cessent périodiquement de lutter contre le courant d'eau et se trouvent alors entraînés vers l'aval.

Influence de l'agitation motrice sur la teneur en 17-hydroxycorticostéroïdes du plasma de Truite arc-en-ciel (Salmo gairdnerii Rich).

Série I.

Groupe I (Pas d'agitation motrice).		Groupe II (Durée de la nage : égale ou inférieure à 24 h).	Groupe III (Durée de la nage : de 9 à 20 jours).
Témoins du groupe II.	Témoins du groupe III.		
10,1 (5) (*)	4,6 (2)	12,2 (3)	36,4 (2) (†)
0,4 (4)	4,5 (2)	1,3 (3)	14,2 (2) (†)
5,8 (5)	3,4 (3)	10,6 (3)	20,2 (2) (†)
1,1 (5)	8,9 (2)	6,3 (2)	9,9 (2)
0,4 (3)	2,4 (3)	1,2 (2)	7,9 (2)
10,1 (3)	12,2 (3)		14,9 (2)
0,2 (5)			9,9 (2)
5,0 (3)			
Moyennes :			
4,1 ± 1,50 (**)	6,0 ± 1,63	6,7 ± 2,34	16,2 ± 3,70
4,7 ± 1,10			
P (***)		≥0,4	≥0,001

Série II.

Groupe IV (Durée du séjour en eau calme : 14 jours).	Groupe V (Durée de la nage : 14 jours).
5,2 (2)	1,5 (2)
5,0 (3)	5,4 (2)
1,9 (3)	1,9 (2)
	11,5 (2) (†)
Moyennes : 3,9 ± 1,05	5,1 ± 2,31
	P ≥ 0,3

(*) Entre parenthèses, le nombre de truites saignées pour le dosage.
(**) Erreur standard de la moyenne.
(***) P est calculé par rapport à la moyenne générale des témoins de la série.
(†) Ces truites sont fatiguées lorsqu'elles sont sacrifiées.

L'activité musculaire détermine une augmentation de la 17-hydroxycorticostéroïdémie chez l'Homme (9), (10), (11), (12), l'amplitude de la réponse paraissant liée à l'intensité de l'exercice effectué. Après une période de nage intense provoquée à l'aide d'un bâton, l'un de nous a signalé

l'apparition d'hypercorticostéroïdémie chez la Carpe ([13]) et, après une période de nage à contre-courant, nous rapportons ici une réaction du même ordre chez la Truite arc-en-ciel. Cependant, le taux plasmatique d'une hormone n'est qu'un reflet d'un équilibre établi dans l'organisme entre la sécrétion glandulaire et les processus d'utilisation et de dégradation. Nous ignorons comment l'exercice musculaire agit sur ces derniers facteurs chez les Téléostéens. Toutefois, si nous étendons à ce groupe zoologique ce qui est établi chez les Mammifères — à savoir que l'utilisation périphérique des corticostéroïdes n'est pas modifiée ([14]) ou qu'elle est accrue par l'agitation motrice ([9]), ([14]) — il nous paraît logique d'admettre une activation du cortex surrénal ou de son homologue fonctionnel chez les Téléostéens, l'interrénal antérieur, activation qui détermine, au moins partiellement, l'apparition de l'hypercorticostéroïdémie et qui est consécutive à l'agitation motrice provoquée. Néanmoins, des facteurs autres que l'exercice musculaire peuvent déterminer la réponse glandulaire observée, en particulier des facteurs émotionnels, leur action stimulante sur le fonctionnement du cortex surrénal étant bien connue ([15]), ([16]), ([17]). L'intervention de facteurs émotifs n'est pas exclue dans les essais faits sur la Carpe ([13]), mais dans l'expérimentation réalisée sur les Truites, elle semble devoir être de peu d'importance, et c'est dans des conditions voisines de celles trouvées par le jeune Saumon, lors de sa migration catadrome, que leur interrénal antérieur est stimulé. Au stade *smolt*, le Saumon nage en pleine eau, face au courant, et l'absence de repères visuels contribue sans doute à l'entraînement vers la mer ([18]) d'un animal plus ou moins fatigué par l'effort musculaire qu'il a fourni depuis le début de l'avalaison. On remarque en effet que, lorsqu'il parvient à proximité de repères visuels, une nage active parvient à stabiliser momentanément le poisson en un point déterminé de la rivière, mais, manifestation vraisemblable de fatigue, la lutte à contre-courant devient bientôt moins énergique et l'animal est entraîné vers l'aval.

De cet ensemble, il ressort que, chez le *smolt* capturé au printemps et en migration, tout comme chez la Truite arc-en-ciel mise dans un courant d'eau provoqué expérimentalement, une activation de l'interrénal antérieur semble déterminée par une phase d'agitation motrice, liée au comportement migratoire chez les premiers, aux conditions expérimentales chez les secondes; dans les deux cas, nos observations étant faites sur des poissons fatigués par l'intensité de l'effort fourni. Cependant, la teneur en 17-hydroxycorticostéroïdes du plasma du jeune Saumon, déjà beaucoup plus élevée que chez la Truite d'élevage chez le *parr* sédentaire (19,6 μg %) est très élevée chez le *smolt* en migration (85,5 μg %) ([3]), et des valeurs aussi fortes n'ont jamais été observées chez les Truites, même chez les poissons très fatigués ([19]). Par ailleurs, les données histologiques permettent de préciser que, chez le *parr-smolt*, il existe déjà une légère activation de l'interrénal antérieur ([4]). Ces constatations nous amènent à penser

que *l'agitation motrice n'est pas le seul facteur stimulant l'interrénal* du jeune Saumon. Les modifications de l'équilibre endocrinien liées à la smoltification en constituent sans doute un facteur primaire par rapport à l'agitation motrice.

Deux autres remarques sont en faveur de cette conception.

1° Chez les *parrs-smolts* de grande taille, capturés en hiver, et sédentaires par contrainte puisqu'ils sont restés depuis le printemps précédent dans un étang, nous avons trouvé une teneur en 17-hydroxycorticostéroïdes du sang caudal comparable à celle trouvée pour le plasma chez des *smolts* en migration capturés au printemps (92,5 μg pour 100 cm^3). Ceci suggère que l'absence de la période d'agitation motrice n'empêche pas l'apparition de l'hypercorticostéroïdémie, cette activité musculaire ne fait sans doute qu'accélérer son apparition.

2° La stabulation n'entraîne pas une rapide diminution de la teneur hormonale plasmatique élevée du *smolt*. En effet, même après 14 jours de séjour dans un bassin, la teneur du plasma d'un groupe de *smolts* était encore de 119,7 μg pour 100 cm^3. Par contre, chez la Carpe, l'hypercorticostéroïdémie consécutive à une nage forcée d'une demi-heure, persiste encore après 6 h de repos, mais elle a totalement disparu si celui-ci se prolonge 24 h ([20]).

En résumé, au cours de la *smoltification*, l'interrénal manifeste un début d'hyperfonctionnement. L'activité motrice accompagnant la migration accélère l'établissement de celui-ci et l'intensifie. Cependant, l'activation de la glande peut se maintenir un certain temps — du moins en eau douce — chez le *smolt*, après suppression du comportement migratoire, donc après une diminution considérable de l'activité motrice, et peut apparaître chez le *parr-smolt* contraint à la sédentarité.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) M. FONTAINE, *Biol. Rev.*, 29, 1954, p. 390.

(2) M. FONTAINE, *Analyse de l'instinct migrateur des Poissons* dans *L'instinct dans le comportement des animaux et de l'homme*, Masson, Paris, 1956, p. 151.

(3) M. FONTAINE et J. HATEY, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 319.

(4) M. FONTAINE et M. OLIVEREAU, *J. Physiol.*, Paris, 49, 1957, p. 174; *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 84, 1959, p. 161; M. OLIVEREAU, *Acta Endocrinol.*, 33, 1960, p. 142.

(5) F. A. HARTMAN et K. A. BROWNELL, *The Adrenal Gland*, Henry Kimpton, London, 1949, p. 259.

(6) Composition du régime Sarb : semoules et issues de blé, poisson, soya, composés vitaminés (vitamines A, D_3, B_1 et B_2), farine de luzerne.

(7) M. FONTAINE et J. LELOUP, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 343.

(8) D. H. NELSON et L. T. SAMUELS, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 12, 1952, p. 519.

(9) H. R. VON KÄGI, *Helv. Med. Acta*, 22, 1955, p. 258.

(10) J. CRABBE, A. RIONDEL et E. MACH, *Acta Endocrinol.*, 22, 1956, p. 119.

(11) E. ENGEL, *Rev. franç. Études clin. et biol.*, 3, 1958, p. 641.

(12) I. V. I. KALLIO et coll., cité par B. THOMASSON, *Scand. J. Clin. Lab. Invest.*, 11, 1959; suppl. 42.

(13) J. LELOUP-HATEY, *Comptes rendus*, 246, 1956, p. 1088.

(14) F. ULRICH et C. N. H. LONG, *Endocrinology*, 59, 1956, p. 170.

([15]) S. R. Hill, F. C. Goetz, H. M. Fox, B. J. Murawski, L. J. Krakauer, R. W. Reifenstein, S. J. Gray, W. J. Reddy, S. E. Hedberg, J. R. Saint-Marc et G. W. Thorn, *Arch. Int. Med.*, 97, 1956, p. 269.

([16]) J. W. Mason, J. V. Brady et M. Sidman, 60, 1957, p. 741.

([17]) A. M. Connell, J. Cooper et J. W. Redfearn, *Acta Endocrinol.*, 27, 1958, p. 179.

([18]) C. Pincher, *Angling*, 10, n° 51, p. 1448.

([19]) La teneur en corticostérone du plasma de ces divers poissons n'a pas encore été étudiée. En conséquence, des variations importantes du taux de cette hormone chez la Truite, après l'épreuve de la nage à contre-courant, ne sont pas exclues.

([20]) J. Leloup-Hatey, *J. Physiol.*, Paris, 1960 (sous presse).

(*Laboratoire de Physiologie du Muséum National d'Histoire naturelle, Paris.*)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Luminescence moléculaire du benzène en solution étendue dans le cyclohexane à la température de l'azote liquide.* Note (*) de MM. **Claude Courpron, Robert Lochet, Yves Meyer** et **Auguste Rousset.**

Les spectres de luminescence ($S \to S$ et $T \to S$) de C_6H_6 et de C_6D_6, obtenus à partir des solutions étendues dans le cyclohexane à 77° K, sont intenses et formés de bandes de vibration très fines. On en donne l'interprétation vibrationnelle.

1. E. V. Shpolsky et ses collaborateurs (1) ont montré qu'à la température de l'azote liquide, avec certains dérivés aromatiques, en solutions étendues dans certains carbures paraffiniques, on obtenait des spectres d'absorption et de luminescence formés de raies fines. Ce procédé d'études n'est pas général; les spectres publiés par ces auteurs se réfèrent à un petit nombre de molécules complexes : naphtalène, pyrène, benzopyrène, coronène, anthraquinone; pour chacune d'elles il a fallu trouver un solvant convenable depuis le pentane-*n* jusqu'à l'octane-*n*, par exemple. Enfin si deux ou plusieurs solvants conviennent, le nombre et l'intervalle des composantes d'une même raie de vibration peuvent varier d'un solvant à l'autre : il y aurait plusieurs « sites » possibles pour la molécule du soluté dans le réseau cristallin du solvant.

2. Mme L. Pesteil et Mlle A. Ciais (2) ont étendu ce procédé d'étude à des molécules plus simples et montré l'influence de la concentration sur le nombre et la finesse des composantes. En opérant à la température de l'hydrogène liquide, Mme L. Pesteil (3) a augmenté la finesse des raies des spectres de fluorescence des naphtalènes H et D en solution dans le pentane-*n*; chacune des raies de vibration est double, tandis qu'à 77° K nous n'avions observé qu'un élargissement dissymétrique.

3. Nous avons obtenu à 77° K avec le benzène C_6H_6 et son dérivé hexadeutéré C_6D_6 des spectres de luminescence très intenses et formés de raies très fines en utilisant comme solvant le cyclohexane. La finesse des bandes est comparable à celle obtenue par A. Zmerli (4) avec les cristaux purs à la température de 20° K (5).

La figure 1 est relative à la transition $S \to S$; la figure 2 à la transition $T \to S$; pour chaque composé, C_6H_6 et C_6D_6, les spectres $T \to S$ et $S \to S$ ont été obtenus simultanément au spectrographe Hilger médium avec une pose de 30 mn et une solution de concentration 10^{-3} g/cm³.

4. *Interprétation vibrationnelle des spectres de luminescence :*

1° C_6H_6 ($S \to S$) (*fig.* 1 *a*). — La structure est dominée par les cinq fortes raies de la progression $606\,(\varepsilon_g^+) + 992\,(\alpha_{1g}) \times n$ avec $n = 0$, 1, 2, 3, 4) (6). La transition électronique correspondante $B_{2u} \to A_{1g}$ est interdite pour la bande (0, 0) mais permise si l'on atteint un niveau de vibration ε_g^+ de l'état fondamental, comme 606. Aux autres fréquences ε_g, soit 1177 et 1585, correspondent également des progressions de faible

intensité de raison 992. On trouve deux autres progressions de même raison 992 et de faible intensité, à partir de raies dont la fréquence peut s'expliquer par une combinaison de fréquences fondamentales dont le produit des symétries est ε_g^+ :

$$1077 \simeq 405(\varepsilon_u^+) + 671(\alpha_{2u}); \qquad 1542 \simeq 705(\beta_{2g}) + 849(\varepsilon_g^-).$$

Enfin on trouve la progression interdite 992 n.

2° C_6D_6 (S → S) (*fig.* 1 *b*). — Ici les progressions ont pour raison la fréquence 945 de la vibration α_{1g}. La plus intense est encore 578 (ε_g^+) + 945 n.

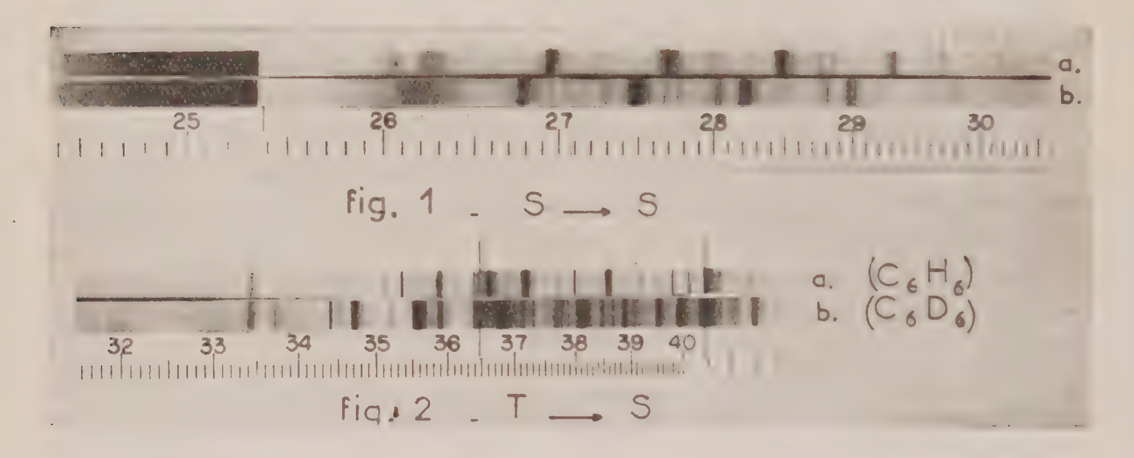


Fig. 1 – S → S

Fig. 2 – T → S

D'autres progressions, de même raison 945 mais d'intensités beaucoup plus faibles ont pour origine soit une oscillation fondamentale du type ε_g^+, soit une harmonique ou une combinaison dont le produit des symétries est encore du type ε_g^+ :

$$578(\varepsilon_g^+); \qquad 704 \simeq 2 \times 352(\varepsilon_u^-); \qquad 840 \simeq 352(\varepsilon_u^-) + 496(\alpha_{2u});$$
$$1265 \sim 663(\varepsilon_g^-) + 599(\beta_{2g}); \qquad 1285 \sim 704(\varepsilon_g^+) + 578(\varepsilon_g^+); \qquad 1446 \sim 579(\varepsilon_g^+) + 868(\varepsilon_g^-).$$

Enfin on trouve la progression interdite n.945 (α_{1g}).

3° C_6D_6 (T → S) (*fig.* 2 *a*). — La raie (0, 0) paraît faiblement en 29 430 cm^{-1}. C'est la progression 1585 (ε_g^+) + 992 n qui est la plus intense; viennent ensuite la progression 1177 (ε_g^+) + 992, avec une intensité moitié et enfin la progression interdite, 992 n, beaucoup plus faible. Au-delà de $n = 3$, on obtient quelques fortes raies, d'intensités comparables, et dont la fréquence satisfait à la relation 1585 m + 1177 m' + 992 m'' où m, m' et m'' ont des valeurs entières simples.

Cette interprétation est en bon accord avec celle donnée par H. Shull [7] dans les cas des bandes T → S relativement larges et de faible intensité qu'il a obtenues sur le benzène en solution vitreuse (E. P. A.) à 77° K.

4° C_6D_6 (T → S) (*fig.* 2 *b*). — L'aspect des spectres T → S est différent quand on passe de C_6H_6 à C_6D_6 et cependant ce sont des progressions rigoureusement homologues qu'on observe dans les deux cas, mais comme

les raisons des progressions sont respectivement 992 et 945 cm^{-1}, des raies correspondantes finissent par occuper des positions relatives très différentes. On y trouve, par ordre d'intensités décroissantes, les progressions $1556\,(\varepsilon_g^{-}) + 945\,n$; $867\,(\varepsilon_g^{+}) + 945\,n$ et $945\,n$. Encore ici, au-delà de $n = 3$ on peut rendre compte des raies intenses de grande longueur d'onde par des combinaisons des fréquences 1556, 867 et 945 cm^{-1}.

Ainsi pour C_6H_6, comme pour C_6D_6, ce ne sont pas les mêmes oscillations fondamentales qui interviennent pour fixer les raies origines des différentes progressions.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) E. V. Shpolsky, *Optique et Spectroscopie*, 4, 1958, p. 620; E. V. Shpolsky et L. A. Klimova, *Izvest. Akad. Nauk. U. R. S. S.*, 23, 1959, p. 23; T. N. Bolotnikva, *Izvest. Akad. Nauk. U. R. S. S.*, 23, 1959, p. 29.

(2) Mlle A. Ciais et Mme L. Pesteil, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1311; Mme L. Pesteil et Mlle A. Ciais, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 528.

(3) Mme L. Pesteil, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 497.

(4) A. Zmerli, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 387.

(5) En immergeant brusquement la solution dans l'azote liquide, on obtient des spectres composés de doublets distants d'environ 70 cm^{-1} en $S \rightarrow S$ et 35 cm^{-1} en $T \rightarrow S$.

(6) La position de la bande (0, 0) a pu cependant être déterminée par l'étude des raies fines d'absorption qu'on voit se détacher sur le fond du spectre d'excitation.

(7) H. Shull, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 296.

(*Faculté des Sciences de Bordeaux,*
Laboratoire d'Optique moléculaire.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ARITHMÉTIQUE. — *Méthodes d'approximations successives en arithmétique élémentaire.* Note de M. **Jean-Pierre Bauer**, présentée par M. René Garnier.

1. Les entiers considérés sont les entiers rationnels, positifs, nuls ou négatifs.

Les entiers $\alpha_a, \ldots, l(s)$, qui ne sont multiples d'aucun des λ entiers $a, \ldots, l$ donnés (supérieurs à 1), ordonnés suivant leurs valeurs croissantes, constituent la suite ou sériale $\alpha_a, \ldots, l$ illimitée dans les deux sens.

$\alpha(s)$ désigne le terme de rang s dans cette suite $[\alpha(1) = 1]$.

Symétriquement, $\beta_a, \ldots, l$ est la sériale des entiers multiples d'un ou de plusieurs des entiers $a, \ldots, l$ ordonnés suivant leurs valeurs croissantes. $\beta(r)$ désigne le terme de rang r $[\beta(0) = 0]$.

Nous calculons $\alpha(s)$ en fonction de s et $\beta(r)$ en fonction de r.

2. $\Gamma_{e, \ldots, j}$ désigne le plus petit commun multiple des entiers $e, \ldots, j$ ($\Gamma_e = e$). Les p. p. c. m. Γ de 1, 2, ..., ou λ entiers pris parmi les entiers donnés $a, b, \ldots, l$ constituent un ensemble de $2^\lambda - 1$ entiers. Pour une fonction $F(\Gamma)$, dont l'argument Γ prend ses valeurs dans cet ensemble, nous écrirons

$$\Sigma F(\Gamma) = F(a) + \ldots + F(l) - F(\Gamma_{a,b}) - \ldots - F(\Gamma_{k,l}) + \ldots + (-1)^{\lambda-1} F(\Gamma_{a,\ldots,l})$$

$[A/B]$ désigne le plus grand entier inférieur ou égal au quotient A/B.

$\Xi(N)$ et $\Psi(N)$ désignent respectivement les rangs du plus grand terme de β et du plus grand terme de α inférieur ou égal à N (N entier quelconque).

Ces fonctions vérifient les identités

$$\Xi(N) + \Psi(N) = N, \tag{1}$$

$$\Xi(N) = \Sigma \left[\frac{N}{\Gamma}\right]. \tag{2}$$

Les fonctions $\alpha(s)$ et $\beta(r)$ vérifient les relations fonctionnelles

$$\begin{cases} \alpha(s + \mathcal{F}) = \alpha(s) + \Gamma_{a,\ldots,l}, & \mathcal{F} = \Psi(\Gamma_{a,\ldots,l}), \\ \beta(r + \mathcal{G}) = \beta(r) + \Gamma_{a,\ldots,l}, & \mathcal{G} = \Xi(\Gamma_{a,\ldots,l}). \end{cases} \tag{3}$$

3. D'après l'identité (1), l'entier $N = \alpha(s)$ vérifie la relation

$$s + \Xi(N) = N. \tag{4}$$

Appliquons à cette relation la méthode des approximations successives,

à partir d'un entier arbitraire $\Phi_0 = X$, en posant

$$\Phi_{i+1} = s + \Xi(\Phi_i).$$

Ces approximations Φ_i convergent vers $\alpha(s)$ si $X \leqq \alpha(s)$ et vers $\alpha(s+1) - 1$ si $X \geqq \alpha(s+1) - 1$, puis restent invariables lorsque i croît. Pour $\alpha(s) \leqq X \leqq \alpha(s+1) - 1$, toutes les approximations Φ_i sont égales.

4. Le calcul des approximations successives Φ_i nécessite de nombreuses opérations. Elles peuvent être abrégées de la façon suivante.

Choisissons $\Phi_0 = s$. Calculons successivement les entiers

$$\rho_{i+1,\Gamma} = \rho_{i,\Gamma} - \Gamma\left[\frac{\rho_{i,\Gamma}}{\Gamma}\right] + \Sigma\left[\frac{\rho_{i,\Gamma}}{\Gamma}\right]$$

avec

$$\rho_{0,\Gamma} = s.$$

L'approximation Φ_i est égale à la somme

$$\Phi_i = s + \Sigma\left[\frac{s}{\Gamma}\right] + \Sigma\left[\frac{\rho_{1,\Gamma}}{\Gamma}\right] + \ldots + \Sigma\left[\frac{\rho_{i-1,\Gamma}}{\Gamma}\right].$$

5. La relation (4) peut encore s'écrire

$$(5) \qquad N = s + \Sigma\rho_\Gamma,$$

en posant

$$\rho_\Gamma = \left[\frac{N}{\Gamma}\right].$$

Désignons par $\Sigma' F(\Gamma)$ la différence $\Sigma F(\Gamma) - F(\Gamma)$. Pour $N = \alpha(s)$, les entiers ρ_Γ vérifient le système de relations

$$(6) \qquad \rho_\Gamma = \left[\frac{s - 1 + \Sigma' \rho_\Gamma}{\Gamma - 1}\right]$$

qui a une solution unique et qui caractérise par suite les entiers ρ_Γ, relatifs à $\alpha(s)$.

Appliquons la méthode des approximations successives à ce système (6), à partir d'entiers arbitraires $\rho'_{0,\Gamma}$, en posant

$$\rho'_{n,\Gamma} = \left[\frac{s - 1 + \Sigma' \rho'_{n-1,\Gamma}}{\Gamma - 1}\right].$$

Si l'ensemble des entiers de base $a, b, \ldots, l$ ne contient qu'un entier a, nous obtenons la formule

$$\rho_a = \left[\frac{s-1}{a-1}\right].$$

Si l'ensemble de base contient deux entiers a, b et si les entiers s et $\rho'_{0,\Gamma}$ vérifient les inégalités

$$0 < s \leqq \mathcal{F}, \qquad 0 \leqq \rho'_{0,\Gamma} \leqq \rho_\Gamma,$$

les approximations successives convergent vers ρ. Si s ne vérifie pas l'inégalité

$$0 \leq s < \mathfrak{F},$$

nous pouvons utiliser la relation fonctionnelle (3) et faire le calcul en remplaçant s par le reste de sa division par $\mathfrak{F}$.

6. Le calcul des approximations successives ρ'_n peut être abrégé de la façon suivante. Choisissons $\rho'_{0,\Gamma} = s$ et calculons les entiers

$$v_{i+1,\Gamma} = v_{i,\Gamma} - (\Gamma - 1)\left[\frac{v_{i,\Gamma} - 1}{\Gamma - 1}\right] + \Sigma'\left[\frac{v_{i,\Gamma} - 1}{\Gamma - 1}\right] \quad \text{avec} \quad v_{0,\Gamma} = s.$$

L'approximation $\rho'_{n,\Gamma}$ est aussi égale à la somme

$$\rho'_{n,\Gamma} = \left[\frac{s-1}{\Gamma - 1}\right] + \left[\frac{v_{1,\Gamma} - 1}{\Gamma - 1}\right] + \ldots + \left[\frac{v_{n-1,\Gamma} - 1}{\Gamma - 1}\right].$$

7. L'entier $T = \beta(r)$ vérifie la relation

(7) $$T = r + \Psi(T).$$

La fonction $\Psi(T)$ est définie par

$$\Psi(T) = T - \Sigma\left[\frac{T}{\Gamma}\right].$$

Appliquons à la relation (7) la méthode des approximations successives, à partir d'un entier arbitraire $\Theta_0 = X$, en posant

$$\Theta_i = r + \Psi(\Theta_{i-1}).$$

Les approximations successives Θ_i convergent vers $\beta(r)$ si $X \leq \beta(r)$ et vers $\beta(r+1) - 1$ si $X \geq \beta(r+1) - 1$.

Le calcul des approximations Θ_i peut être abrégé de la façon suivante. Choisissons $\Theta_0 = r$ et calculons successivement les entiers :

$$v_{i+1,\Gamma} = v_{i,\Gamma} - \Gamma\left[\frac{v_{i,\Gamma}}{\Gamma}\right] + r - \Sigma\left[\frac{v_{0,\Gamma}}{\Gamma}\right] - \Sigma\left[\frac{v_{1,\Gamma}}{\Gamma}\right] - \ldots - \Sigma\left[\frac{v_{i,\Gamma}}{\Gamma}\right] \quad \text{avec} \quad v_{0,\Gamma} = r.$$

L'approximation Θ_i est aussi égale à la somme

$$\Theta_i = (i+1)r - i\Sigma\left[\frac{v_{0,\Gamma}}{\Gamma}\right] - (i-1)\Sigma\left[\frac{v_{1,\Gamma}}{\Gamma}\right] - \ldots - \Sigma\left[\frac{v_{i-1,\Gamma}}{\Gamma}\right].$$

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Méthode d'intégration numérique de l'équation intégrale de Volterra de seconde espèce.* Note (*) de M. **Pierre Pouzet**, présentée par M. Joseph Pérès.

Considérons l'équation de Volterra :

$$\varphi(x) = f(x) + \int_{x_0}^{x} G[x, s, \varphi(s)]\, ds,$$

où f et G sont des fonctions régulières données.

Comme suite aux Notes de MM. Aparo et Oulès [1], [2], nous nous proposons de donner des formules d'intégration numérique permettant d'obtenir les valeurs de φ pour les abscisses x_0, $x_0 + h$, ..., $x_0 + nh$, ... et inspirées de celles de Runge Kutta pour les équations différentielles.

1. *Formules pour passer de x_0 à $x_0 + h$.* — Nous introduisons les abscisses intermédiaires $x_0 + \theta_j h$ avec

$$\theta_0 < \theta_1 \leq \theta_2 \leq \ldots \leq \theta_q, \qquad \theta_0 = 0, \qquad \theta_q = 1$$

et nous posons

$$\varphi_0(x_0) = f(x_0),$$

$$\varphi_\alpha(x_0) = f(x_0 + \theta_\alpha h) + h \sum_{\beta=0}^{\alpha-1} A_{\alpha\beta}\, G[x_0 + \theta_\alpha h,\, x_0 + \theta_\beta h,\, \varphi_\beta(x_0)]$$

$$\text{pour} \quad \alpha = 1, 2, \ldots, q, \qquad \text{avec} \quad \sum_{\beta=0}^{\alpha-1} A_{\alpha\beta} = \theta_\alpha,$$

de sorte que $\varphi_q(x_0)$ soit une approximation de $\varphi(x_0 + h)$.

En écrivant les conditions nécessaires pour que le développement de Taylor par rapport à h au voisinage de x_0 de $\varphi_q(x_0)$ coïncide avec celui de $\varphi(x_0 + h)$ jusqu'à l'ordre le plus élevé possible, on obtient, pour les cas $q = 1, 2, 3, 4, 5$ les mêmes résultats et les mêmes expressions des $A_{\alpha\beta}$ que ceux de la méthode classique de Runge Kutta pour les équations différentielles. Nous utilisons les mêmes notations que M. Kuntzmann [3]. Les discussions relatives au choix des θ_i pour minimiser l'erreur sur un pas sont valables.

2. *Formules pour passer de x_p à x_{p+1}* ($p \geq 1$). — On a

$$(1) \quad \varphi(x) = F_p(x) + \int_{x_p}^{x} G[x, s, \varphi(s)]\, ds \qquad \text{avec} \quad F_p(x) = f(x) + \int_{x_0}^{x_p} G[x, s, \varphi(s)]\, ds.$$

Si l'on connaît $F_p(x)$, on opère avec l'équation (1) comme au paragraphe 1.

On a la relation de récurrence

$$F_p(x) = F_{p-1}(x) + \int_{x_{p-1}}^{x_p} G[x, s, \varphi(s)]\, ds, \qquad \text{avec} \quad F_0(x) = f(x).$$

L'intégrale du second membre s'écrit

$$h\int_0^1 G[x,\, x_{p-1}+uh,\, \varphi(x_{p-1}+uh)]\,du$$

qui pour x fixé, est de la forme

$$(2)\qquad h\int_0^1 H(x_{p-1}+uh)\,du.$$

Nous l'exprimerons par une somme de la forme

$$(3)\qquad h\sum_{\beta=0}^{q'} B_\beta\, H(x_{p-1}+\theta_\beta h) \qquad \text{avec}\quad q'\leq q.$$

où les θ_β sont ceux choisis au paragraphe 1, les B_β étant déterminés pour que les développements de Taylor au voisinage de x_{p-1} de (2) et (3) coïncident à l'ordre le plus élevé possible. Leur calcul ne présente aucune difficulté.

Les formules d'intégration sont donc les suivantes :

$$\varphi_\alpha(x_p) = F_p(x_p+\theta_\alpha h) + h\sum_{\beta=0}^{\alpha-1} A_{\alpha\beta}\, G[x_p+\theta_\alpha h,\, x_p+\theta_\beta h,\, \varphi_\beta(x_p)] \qquad \text{pour}\quad \alpha=1,2,\ldots,q.$$

avec

$$\varphi_0(x_p) = \varphi_q(x_{p-1}) \qquad \text{pour}\quad p\geq 1.$$

où

$$F_p(x) = F_{p-1}(x) + h\sum_{\beta=0}^{q'} B_\beta\, G[x,\, x_{p-1}+\theta_\beta h,\, \varphi_\beta(x_{p-1})] \quad (q'\leq q), \qquad \text{avec}\quad F_0(x) = f(x).$$

où les $A_{\alpha\beta}$ et B_β sont déterminés comme l'on sait.

Dans une prochaine publication nous exposerons l'extension de cette méthode aux équations intégrodifférentielles du type Volterra.

(*) Séance du 4 avril 1960.

(1) Enzo Aparo, *Sulla risoluzione numerica delle equazioni integrali di Volterra di seconda specie; Instituto Nazionale per le Applicazioni del Calcolo*, Roma, 1957.

(2) H. Oules, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 964 et 1433.

(3) J. Kuntzmann, *Chiffres*, 2, 1959, p. 21-26. Deux formules optimales du type de Runge-Kutta.

MÉCANIQUE. — *Sur l'interaction des oscillations non-linéaires.* Note (*) de M. **Nicolas Minorsky**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'équation différentielle (e.d. pour abréger)

$$\text{(A)}\qquad \ddot{x}+e(x^2-1)\dot{x}+[1+(a-cx^2)\cos 2t]\,x=0 \quad (a,\ c,\ e \text{ étant petits})$$

a été étudiée partiellement dans une Note précédente [1] mais il est utile de reprendre cette étude pour obtenir quelques conclusions plus générales.

Le système stroboscopique correspondant à (A) est

$$\text{(B)}\qquad \begin{cases} \dfrac{d\rho}{d\tau}=\dfrac{1}{4}[\mathrm{E}(\rho-4)+(2\mathrm{A}-\mathrm{C}\rho)\sin 2\varphi]=\mathrm{R}(\rho,\varphi); \\[2mm] \dfrac{d\varphi}{d\tau}=\dfrac{1}{4}(\mathrm{A}-\mathrm{C}\rho)\cos 2\varphi=\Phi(\rho,\varphi) \end{cases}$$

où $\rho=r^2=x^2+\dot{x}^2=x^2+y^2$; $x=r\cos\psi$; $y=r\,\mathrm{Sin}\,\psi$; $\psi=\mathrm{arc\,tg}(y/x)$ et φ est la variation de ψ après une période 2π; $\mathrm{A}=a/\mu$, $\mathrm{C}=c/\mu$ et $\mathrm{E}=e/\mu$ où μ est le paramètre de séries en ρ et en ψ par lesquelles on intègre (B) par approximations successives; dans la suite on suppose que μ est petit et l'on étudie seulement la première approximation.

Si l'on envisage (A) comme représentant un oscillateur, il est clair que ρ est l'énergie emmagasinée dans l'oscillation (à une constante près).

Le problème se rapporte ainsi à l'interaction de deux oscillateurs non linéaires : celui de Van der Pol (si $a=c=0$) et l'oscillateur paramétrique (si $e=0$).

Le problème revient à la détermination de points singuliers (p.s.) de (B) ainsi que leur stabilité.

Remarquons que (B) est le système autonome, tandis que (A) ne l'est pas, mais il existe une relation simple permettant d'établir la configuration topologique de solutions de (A) [le plan (ψ)] si l'on connaît la distribution de p.s. de (B) [le plan stroboscopique (φ)]. En effet dans la première approximation, l'amplitude ρ_0 du p.s. de (B) est caractérisée par une trajectoire circulaire de rayon ρ_0 dans le plan (ψ) avec l'origine comme centre.

La première partie du problème concernant les p.s. dans (φ), — le plan stroboscopique — est simple; on voit de suite que (B) a trois p.s.; les deux premiers sont

$$\text{(C)}\qquad \rho_{01}=\frac{2(\mathrm{A}-2\mathrm{E})}{\mathrm{C}-\mathrm{E}};\qquad \sin 2\varphi_0=+1;\qquad \rho_{02}=\frac{2(\mathrm{A}+2\mathrm{E})}{\mathrm{C}-\mathrm{E}};\qquad \sin 2\varphi_0=-1.$$

Le troisième p.s. est $\rho_{03}=\mathrm{A}/\mathrm{C}$ avec φ_{03} correspondant, mais ce p.s. n'existe pas comme on le verra dans la suite.

Les équations aux variations de (B) aboutissent à l'équation caracté-

ristique

$$\text{(D)} \qquad S^2 + \frac{1}{2}(2-\rho)S - \frac{1}{4}Q = 0.$$

où

$$\text{(E)} \qquad Q = (A - C\rho)\sin 2\varphi\,[(A - C\rho)\sin 2\varphi - E(2-\rho)] - \frac{1}{2}C\rho(2A - C\rho)\cos^2 2\varphi.$$

Il est clair que le cas où $Q > 0$ est à rejeter car le col n'est pas admissible dans la transformation stroboscopique : c'est pour cette raison que ρ_{0} est à rejeter. Par conséquent, dans tous les cas on doit avoir $Q < 0$ et la stabilité (instabilité) de p.s. est régie par la seule condition $2 - \rho_0 > 0$ $(2 - \rho_0 < 0)$.

On a ainsi dans le plan (ψ) deux cercles concentriques de rayons ρ_{01} et ρ_{02} en sorte que les deux configurations possibles sont : soit ISI, soit SIS dans les notations d'une Note précédente [2], les cas particuliers : IS ou bien SI, y compris.

Prenons, par exemple : ISI, avec la condition $\rho_{01} < \rho_{02}$; cela veut dire que l'état de repos est instable ; le cycle ρ_{01} est stable et ρ_{02} instable. En outre, nous supposerons que A, C, E (ou bien *a*, *c*, *e*) sont positifs ; en d'autres mots, nous envisageons le cas où le point paramétrique se trouve dans le premier octant de l'espace (A, C, E).

Pour pouvoir réaliser la configuration ISI il faut pouvoir satisfaire à un nombre de conditions, à savoir : (1) l'état de repos (c'est-à-dire $\rho \simeq 0$) doit être instable ; de (B) on trouve la condition en question : $A > 2E$; (2) ρ_{01} doit être positif, d'où la condition : $C > E$, compte tenu de (1) ; (3) $\rho_{01} < \rho_{02}$ mène à la condition : $C > A/2$; (4) ρ_{01} doit être stable, d'où $C > A - E$ et, finalement, (5) la condition $Q < 0$ se réduit à la condition $C > AE/(4E - A)$ qui est triviale si $A > 4E$, ce que nous supposerons. En omettant quelques calculs intermédiaires (établissement d'inégalités majorantes, etc.) on aboutit à deux conditions

$$\text{(F)} \qquad A > 4E; \qquad C > A - E$$

qui représentent une région R dans l'espace (A, C, E). Si le point paramétrique de (A) se trouve dans R, la configuration topologique stable IS existe, ρ_{01} et φ_{01} étant donnés par (C).

Pour voir si l'on peut compléter cette configuration pour obtenir ISI, il faut, en gardant les conditions précédentes, ajouter une autre, notamment : le cycle ρ_{02} est instable. Un calcul analogue montre que cela est impossible. Par conséquent, on peut obtenir : IS dans R mais non ISI.

Comme il y a encore sept autres octants à étudier plus les possibilités de SIS ainsi que $\rho_{01} > \rho_{02}$, on voit qu'il y a en tout 32 cas à étudier pour faire une étude complète.

En résumé, l'espace paramétrique (A, C, E) contient un nombre de régions R dans lesquelles les régimes périodiques stables sont possibles ; en dehors de ces régions, ces régimes n'existent pas. Les régimes pério-

diques aux configurations simples (IS ou SI) sont plus probables que les configurations complexes (ISI ou SIS).

Une conclusion simple résulte directement de (D) : si $\rho_0 > 2$, le régime est toujours instable. Or, pour l'oscillateur de Van der Pol on a toujours $\rho_0 = 4$ (ou bien $r_0 = 2$). Par conséquent, le couplage de deux oscillateurs à la façon indiquée par (A) n'est pas caractérisé par l'addition d'énergies de chaque oscillateur (sans couplage) mais, au contraire, l'oscillateur paramétrique diminue par son couplage l'énergie de l'oscillateur de Van der Pol s'il était seul.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) N. MINORSKY, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 292.

(2) N. MINORSKY, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1508.

MÉCANIQUE DES SOLIDES. — *Sur la nécessité de trois actions physiques indépendantes pour justifier l'existence de trois termes complémentaires dans les équations du premier ordre.* Note (*) de M. **Pierre Boillet**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'action de création ou d'annihilation de matière fictivement accomplie par la source secondaire ne peut, en général, justifier l'introduction que d'un terme complémentaire : celui figurant dans l'équation de dilatation.

Dans une Note récente on a établi que le terme complémentaire B qu'on introduit dans l'équation de la torsion correspond à une action de relâchement des forces de liaison entre les atomes. Nous nous proposons de montrer ici que la création de matière qui est associée au terme A complétant l'équation de la dilatation du système I de la dite Note ne peut, en général, justifier l'introduction de B et que, par suite, trois actions physiques indépendantes sont indispensables pour réaliser les sources secondaires d'Huygens.

Effets produits par l'introduction d'atomes interstitiels. — Soit $\vec{\delta}(x, y, z)$ un champ de vecteurs continu/(xyz) et M_i (x_i, y_i, z_i) l'ensemble de N points $M_1, M_2, \ldots, M_N$.

Supposons que M_i sont les positions des atomes A_i d'un solide dans un état normal (état 1).

Appelons état 2 celui dans lequel tout atome A_i a effectué à partir de M_i le déplacement $\vec{\delta}(x_i, y_i, z_i)$. La dilatation et la torsion relatives à cet état 2 sont respectivement :

$$\theta = \operatorname{div}\vec{\delta}, \qquad T = \frac{1}{2}\operatorname{rot}\vec{\delta}.$$

Les atomes A_i étant maintenus fixes dans les positions de l'état 2, introduisons des atomes $B_1, \ldots, B_j, \ldots, B_M$ en des points arbitraires. L'état 3 ainsi réalisé pour le solide ne peut être maintenu qu'en appliquant aux atomes A_i et B_j des forces extérieures convenables.

Ceci étant, libérons les contraintes extérieures permettant l'état 3. Les atomes A_i vont effectuer un nouveau déplacement $-\vec{\delta}'_i$ et les atomes B_j vont effectuer $-\vec{d}'_j$. Dans l'état du solide ainsi obtenu (état 4) les atomes sont de nouveau sans contrainte, mais, de ce que des atomes B existent, en plus des atomes A, ceux-ci ne sont pas revenus à leurs positions de l'état 1.

Posons

(1) $$\Delta_i = \vec{\delta}_i - \vec{\delta}'_i.$$

Puisque le solide est isotrope et les intersticiels introduits en densité uniforme, la transformation 1 → 4 est, en moyenne, une dilatation pure.

Les atomes A_i s'écartant les uns des autres d'une longueur à peu près proportionnelle à leur distance initiale et la direction de la droite qui les joint étant à peu près inchangée. C'est dire que si $\Delta(x, y, z)$ est le champ continu qui représente la dilatation pure moyenne et pour lequel

$$\operatorname{div}\Delta \neq 0, \qquad \operatorname{rot}\Delta = 0,$$

on peut poser

$$\vec{\Delta}_i = \vec{\Delta}(x_i, y_i, z_i) + \vec{\alpha}_i$$

avec $\sum_i \alpha_i = 0$ pour les atomes d'un domaine en comportant un assez grand nombre.

D'après (1) on peut donc poser

$$(2) \qquad \delta'_i = \delta_i - \Delta_i = \delta(x_i, y_i, z_i) - \Delta(x_i, y_i, z_i) - \alpha_i = \delta'(x_i, y_i, z_i) - \alpha_i.$$

De même, les déplacements $-d'_j$ des atomes B_j sont voisins de $-\delta'(x_j, y_j, z_j)$, le point M_j étant la situation de B_j dans l'état 4 et l'on peut poser en moyenne

$$d'_j = \delta'(x_j, y_j, z_j) + \beta_j,$$

avec $\sum \beta_j = 0$ pour l'ensemble des atomes B d'un domaine qui en comprend un grand nombre.

Il en résulte que, dans l'état 3, la dilatation qui compte pour tous les effets dynamiques est

$$\theta' = \operatorname{div}\delta' = \operatorname{div}\delta - \operatorname{div}\Delta$$

et les équations du premier ordre sont

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \varphi + c'^2 \operatorname{grad}\theta - 2c''^2 \operatorname{rot} T,$$

$$\frac{\partial \theta'}{\partial t} = \operatorname{div} V - \frac{\partial}{\partial t}(\operatorname{div}\Delta) = \operatorname{div} V - A, \qquad \text{avec} \quad A = +\frac{\partial}{\partial t}(\operatorname{div}\Delta),$$

$$\frac{\partial T'}{\partial t} = \frac{1}{2}\operatorname{rot} V,$$

système qui montre que la création de matière explique la source A mais ne justifie pas la source B en général.

On voit par ce résultat et ceux de la Note précédente que les trois termes $AB\varphi$ introduits dans le système I de cette Note correspondent à trois actions physiques indépendantes : une création de matière, une fluidification, un champ de forces.

(*) Séance du 20 avril 1960.

ÉLASTICITÉ. — *Répartition des contraintes dans une bande ou dans un rectangle.* Note (*) de M. ROBERT LEGENDRE, présentée par M. Maurice Roy.

La répartition des contraintes dans une bande est calculée. Le principe d'une généralisation au calcul de la répartition dans un rectangle est indiqué.

1. Une bande élastique est comprise entre les droites sur lesquelles z ou $z-(i/2)$ sont réels, dites ci-après première et seconde frontières. La fonction biharmonique complexe L, déterminée par

$$4\pi L = (\alpha + i\beta)\,\bar{z}\,(\alpha - i\beta)\ln|\operatorname{sh}\pi\zeta| - (\alpha + i\beta)\,\pi\zeta\coth\pi\zeta$$

définit une fonction de contraintes φ par

$$4\pi\varphi = (\alpha - i\beta)\ln\frac{\operatorname{sh}\pi z}{\operatorname{sh}\pi\bar{z}} + (\alpha + i\beta)(\bar{z} - z)\,\pi\coth\pi z.$$

2. Sur la première frontière où $z = \bar{z}$, la fonction φ est nulle pour $z > 0$ et égale à $-(1/2)(\alpha - i\beta)$ pour $z < 0$. Cette frontière n'est soumise à distance finie qu'à une force concentrée à l'origine dont l'intensité est le produit par $-2i$ de la variation de φ autour de l'origine, soit $\alpha + i\beta$.

3. Sur la seconde frontière, où $z = (i/2) + \lambda$, avec λ réel, le premier terme de φ est la constante $-(i/4)(\alpha - i\beta)$ et le second terme prend la valeur $-(i/4)(\alpha + i\beta)\operatorname{th}\pi\lambda$. Par conséquent, la force $(N + iT)\,d\lambda$ qui s'exerce sur l'élément $d\lambda$ vers la bande est

$$(N + iT)\,d\lambda = -2i\,d(\varphi\bar{z}) = \frac{\pi(\alpha - i\beta)}{2\operatorname{ch}^2\pi\lambda}\,d\lambda = (\alpha - i\beta)\,F_1(\lambda)\,d\lambda.$$

4. La solution particulière ci-dessus permet de définir la solution élémentaire correspondant à une force $\alpha + i\beta$ concentrée à l'origine et équilibrée par des forces aux infinis.

Une répartition de solutions particulières, sur la seconde frontière, avec l'intensité $(\alpha - i\beta)\,F_1\,d\lambda$, annule en effet les contraintes sur cette frontière mais induit une répartition de forces sur la première frontière avec l'intensité $-(\alpha + i\beta)\,F_2(\lambda)\,d\lambda$ où

$$F_2(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} F_1(\lambda - \lambda_0)\,F_1(\lambda_0)\,d\lambda_0 = \pi\,\frac{\pi\lambda\coth\pi\lambda - 1}{\operatorname{sh}^2\pi\lambda}.$$

La répétition du procédé conduit à superposer sur les frontières des répartitions de forces proportionnelles à

$$F_{n+1}(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} F_n(\lambda - \lambda_0)\,F_1(\lambda_0)\,d\lambda_0.$$

Après $2p + 1$ opérations, les forces à distances finies sur la seconde frontière sont nulles mais les forces auxiliaires réparties sont $(\alpha - i\beta)\, H_{2p+1}(\lambda)\, d\lambda$ avec

$$H_{2p+1}(\lambda) = \sum_{n=0}^{n=p} F_{2n+1}(\lambda).$$

Les forces sur la première frontière sont la force concentrée à l'origine $\alpha + i\beta$ et les forces réparties $-(\alpha + i\beta)\, F_{2p+2}(\lambda)\, d\lambda$ mais les forces auxiliaires réparties sont $(\alpha + i\beta)\, H_{2p}(\lambda)\, d\lambda$ avec

$$H_{2p}(\lambda) = \sum_{n=1}^{n=p} F_{2n}(\lambda).$$

5. Le procédé n'est pas à proprement parler convergent car la résultante des forces auxiliaires sur la première frontière est $p(\alpha + i\beta)$, après $2p + 1$ opérations, et croît indéfiniment avec p, mais l'effet de l'ensemble de deux corrections successives tend vers zéro, et tant que p reste fini, le procédé définit l'effet d'une force concentrée $(\alpha + i\beta)$ à l'origine, équilibrée par une répartition de forces $-(\alpha + i\beta)\, F_{2p+2}(\lambda)\, d\lambda$ qui s'étale progressivement vers les infinis lorsque p croît. Il existe donc une convergence pratique qui est d'ailleurs lente.

6. La méthode est fondée sur un caractère essentiel de la solution particulière : $\varphi_\zeta/(\alpha + i\beta)$ est constant sur la première frontière et, à une constante près, purement imaginaire sur la seconde frontière où les forces réparties sont toutes parallèles entre elles. La recherche de solutions particulières de ce type ouvre la voie de généralisations.

7. En particulier, pour un rectangle dont deux côtés sont les axes Ox, Oy du plan ν et dont les longueurs des côtés sont $1/2$ et $\tau/2$, avec τ/i réel, la fonction biharmonique L déterminée par :

$$4\pi L\zeta = [\alpha + i\beta - \varepsilon(\alpha - i\beta)] \ln \frac{\theta(\nu - \nu_0, \tau)}{\theta(\nu + \nu_0, \tau)} - \varepsilon(\alpha + i\beta)\, \nu [Z(\nu - \nu_0, \tau) - Z(\nu + \nu_0, \tau)].$$

où θ et Z sont les fonctions θ-elliptique et ζ-elliptique de périodes 1 et τ, définit une fonction de contraintes φ par

$$4\pi\varphi_\zeta = (\alpha - i\beta) \ln \left[\frac{\theta(\bar{\nu} - \nu_0)}{\theta(\bar{\nu} + \nu_0)}\, \frac{\theta(\nu + \nu_0)}{\theta(\nu - \nu_0)}\right] + \alpha + i\beta)\, (\bar{\nu} - \nu)\, [Z(\nu - \nu_0) - Z(\nu + \nu_0)].$$

Il est facile de vérifier :

— que φ_ζ est constant sur l'axe réel de ν pour ν_0 réel et que la force concentrée $\alpha + i\beta$ s'applique en ν_0;

— que $\varphi_\zeta/(\alpha + i\beta)$ est, à une constante près, purement imaginaire sur le côté où $\nu - (\tau/2)$ est réel, et réel sur les côtés pour lesquels ν/i et $[\nu - (1/2)]/i$ sont réels.

L'exploitation de la solution particulière ci-dessus sort du cadre de la présente Note.

8. Une autre généralisation plus facile porte sur les effets des forces ou couples concentrés en des points intérieurs à une bande. Les formules, qui sont un peu lourdes, figureront dans un Mémoire qui sera présenté au 10e Congrès international de Mécanique appliquée (Stresa, 1960).

(*) Séance du 2 mai 1960.

AÉROTHERMIQUE. — *Une méthode de mesures thermiques en soufflerie hypersonique.* Note (*) de M. **Pierre Calvet**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans une soufflerie à rafales, les mesures thermiques sur maquettes sont généralement du type calorimétrique : en régime transitoire, on étudie l'évolution des températures $T_{(t)}$ dans des puits de chaleur disposés à la surface d'un modèle à température initiale T_i. L'emploi de capacités thermiques très conductrices supposées à chaque instant isothermes dans leur épaisseur exige une définition géométrique très soignée des maquettes. D'autre part, les techniques du « dépôt de surface » épais sont surtout adaptées aux tubes de chocs, dans lesquels l'écoulement est brusquement établi.

Nous disposons d'une petite soufflerie hypersonique à $M = 7$ [1], [2] où la durée de rafale est de l'ordre de la minute, tandis que la durée d'amorçage est de quelques secondes; le diamètre des maquettes ne peut guère excéder 1 cm. Dans ces conditions, nous avons choisi d'enregistrer l'évolution des températures de surface d'un modèle isolant massif au moyen de thermocouples à très faible inertie thermique et à fuite négligeable. La température génératrice voisine de 300° C nous a permis d'utiliser des modèles en téflon.

Le calcul montre que, pour des formes émoussées avec des rayons de courbure de plusieurs millimètres, on peut admettre localement que le problème de conduction est unidimensionnel : les flux parallèles à la surface ont une influence négligeable sur les gradients de température normaux. On peut alors supposer que, pendant les vingt premières secondes de rafale environ, la maquette massive se comporte en chaque point comme des éléments de murs semi-infinis.

Pour définir le coefficient de convection α, nous avons admis que la densité de flux local $\Phi(t)$ suit la loi

$$\Phi(t) = \alpha[T_f - T_{(t)}],$$

où $T_{(t)}$ est la température de paroi et T_f une température « effective » qui n'est pas forcément la température athermane, mais dépend uniquement des données géométriques et de l'écoulement. Nous supposons que α et T_f sont indépendants de l'écart $T_f - T$, du moins pendant les premiers instants de rafale. Si x désigne l'abscisse suivant la normale locale à la surface, λ_s la conductibilité thermique du téflon et $a_s = \lambda_s/c_s\rho_s$ sa diffusivité thermique, la condition aux limites unique du mur semi-infini,

$$\alpha(T_f - T)_{x=0} = -\lambda_s\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=0}$$

doit être associée à l'équation de la chaleur,

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{a_i}\frac{\partial T}{\partial t}.$$

Si l'on introduit les variables réduites

$$\theta = \frac{T - T_i}{T_r - T_i}, \qquad \tau = \frac{\alpha}{\sqrt{[illegible]}}\sqrt{t},$$

la solution correspondante s'écrit à la paroi :

$$\theta = 1 - [illegible] \int [illegible] e^{[illegible]} \, du$$

Sur un modèle hémisphère-cylindre, nous avons disposé, dans la région du point d'arrêt, des thermocouples constantan-manganine en fils de 0,05 mm de diamètre, torsadés et brasés sur une longueur de 0,5 mm : la torsade, dont le diamètre n'excédait pas 0,1 mm, était placée à la surface du modèle, dans une légère incision de 0,2 mm de profondeur, remplie de peinture conductrice à l'argent. La température initiale T_i était de 30° C environ et la maquette était brusquement projetée dans l'écoulement établi, au moyen d'un support éjecteur à ressort qui, avant l'amorçage, la maintenait dans une enceinte à l'abri du vent. Les enregistrements obtenus ont un départ très franc, sans aucun pied qui aurait manifesté une inertie des thermocouples ou un défaut de disposition superficielle.

La forme de la courbe expérimentale (y compris sa pente à l'origine) coïncide remarquablement avec la courbe théorique jusqu'à une valeur de θ voisine de 0,6, ce qui correspond à 20 s de rafale environ pour le point d'arrêt. Au-delà, les divergences s'expliquent par une variation de température génératrice inhérente au fonctionnement de l'échangeur à accumulation de la soufflerie.

A la différence des méthodes calorimétriques usuelles, nous n'utilisons pas seulement la pente à l'origine des courbes d'enregistrement, mais la courbe complète pendant sa première phase qui dure plusieurs dizaines de secondes : la validité de l'hypothèse de départ faite sur la forme du flux de convection semble donc confirmée.

Remarquons, d'autre part, que la détermination du coefficient α seul n'implique pas d'étalonnage précis des thermocouples, dont la fidélité n'a donc pas à être garantie : il suffit seulement que la réponse puisse être considérée comme linéaire. En revanche, un étalonnage soigné est indispensable pour déduire la valeur de T_r à partir du début de l'enregistrement : les mesures ayant été surtout effectuées au voisinage du point d'arrêt, les expériences actuelles n'ont pas permis de déceler de différence entre la température génératrice et la température d'arrêt déduite de l'enregistrement expérimental.

Les différentes expériences donnent des résultats reproductibles. En prenant, pour le téflon, les caractéristiques thermiques indiquées par le fabricant, soit : $\lambda_s = 0{,}58 \cdot 10^{-3}$ cal/cm.°C.s, $c_s = 0{,}25$ cal/g, $\rho_s = 2{,}2$ g/cm³, on a trouvé $\alpha = 0{,}16$ W/cm² (° C) au point d'arrêt d'un hémisphère-cylindre de diamètre 12 mm, alors que la température génératrice de la soufflerie était de 300° C et la pression génératrice de 110 kg/cm².

Cette valeur expérimentale a été contrôlée par la formule classique [3]

$$\frac{\mathcal{N}_D}{\sqrt{\mathcal{R}_D}} = 0{,}763\,\mathcal{P}^{0,4}\left(\frac{\beta D}{u}\right)^{0,5}$$

utilisant le nombre de Reynolds $\mathcal{R}_D$ et le nombre de Nusselt $\mathcal{N}_D$ basés sur le diamètre et les conditions immédiatement derrière le choc, avec $\beta D/u = 6$, d'après Crawford et Mc Cauley [4].

Le calcul correspondant donne $\alpha = 0{,}17$ W/cm² (° C) en supposant la température d'arrêt égale à la température génératrice.

La méthode utilisée semble donc donner toute satisfaction pour les mesures de coefficients de convection locaux en souffleries à rafales brèves, à partir d'un appareillage simple et avec des modèles peu coûteux. Elle permet en outre une excellente localisation des points de mesure sur de petits modèles, à condition que leur forme ne présente pas de points anguleux trop marqués.

(*) Séance du 20 avril 1960.

(1) E. A. Brun, P. Calvet, D. Faulmann et L. Malavard, *J. Rech. C. N. R. S.*, n° 44, septembre 1958, p. 165-170.

(2) P. Calvet et D. Faulmann, *J. Rech. C. N. R. S.*, n° 49, décembre 1959, p. 359-364.

(3) E. A. Brun et M. Vasseur, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 861.

(4) Crawford et Mc Cauley, *N. A. C. A. T. N.* 5706.

HYDRAULIQUE. — *Application de la méthode des fentes aspiratrices au batardeau de Nagymaros sur le Danube.* Note (*) de M. **Zoltan Hanko**, transmise par M. Léopold Escande.

L'application de la méthode d'aspiration de la couche limite permet de supprimer ou tout au moins réduire notablement le décollement au contact d'un batardeau.

Nous avons effectué au Laboratoire hydraulique de l'Institut de Recherches des Ressources hydrauliques de Budapest dont le Directeur est l'Ingénieur en chef Stelczer, des études systématiques pour le projet de la chute de Nagymaros sur le Danube, sous la direction de M. Bogardi et avec la collaboration de M. Major. Ces études ont été réalisées sur un grand modèle réduit reproduisant plusieurs kilomètres du lit du Danube sans distorsion à l'échelle 1/75.



Fig. 1.

Un point particulièrement important concerne la disposition des batardeaux utilisés pendant la construction du barrage : ces ouvrages, en effet, réduisent notablement la section du lit, ce qui entraîne des survitesses locales gênantes pour la navigation, une obstruction pouvant avoir une incidence sur l'écoulement des glaces et un relèvement appréciable du niveau d'eau amont pour un débit donné. Il importe de connaître la variation de cette dénivellation en fonction du débit car elle intéresse indépendamment de la navigation, la défense contre les crues.

La réduction effective de la section offerte au passage de l'eau résulte à la fois de l'obstacle créé par le batardeau et de la contraction imposée aux filets liquides du fait du décollement qui se produit à l'amont de celui-ci.

Or, nous avons pensé que la méthode générale de suppression ou de

réduction des décollements par aspiration de la couche limite indiquée par M. Escande et appliquée par lui à un certain nombre d'ouvrages hydrauliques, pouvait fournir une solution intéressante dans le cas du batardeau.

On voit sur la figure 1 le modèle réduit du batardeau du barrage de Nagymaros sur lequel a été expérimenté le dispositif : sur cette même figure, on aperçoit nettement la fente et le tuyau par lequel s'effectue l'aspiration.

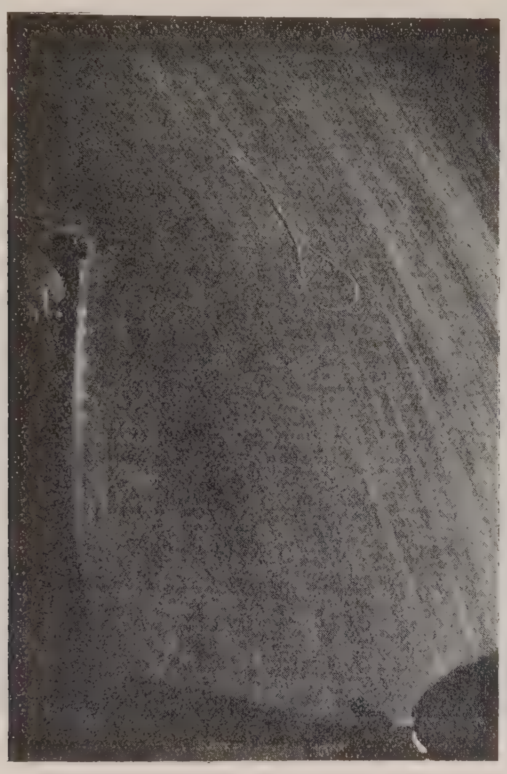


Fig. 2.

Pour une crue du Danube de 7 000 m³/s, la figure 2 montre le décollement qui intervient à l'extrémité amont du batardeau lorsque le débit d'aspiration est nul. Ce décollement particulièrement important, crée dans la section contractée une vitesse supérieure de 20 à 30 % à celle qui existerait en l'absence de décollement et cette majoration supplémentaire est particulièrement gênante pour les problèmes que pose la navigation. Entre deux limnimètres, l'un à Nagymaros, et l'autre 3 km en amont, la différence de niveau est de 60,2 cm, pour ce débit de 7 000 m³/s, contre 16,6 cm, avant l'implantation du batardeau.

Pour un débit d'aspiration égal à 0,58 % du débit total, on obtient l'écoulement visible sur la photographie de la figure 3. La zone tourbillonnaire est beaucoup plus réduite mais, comme en témoigne l'enchevêtrement des trajectoires, un écoulement pulsatoire assez violent s'établit dans cette zone. La différence de niveau entre les deux limnimètres n'est plus que de 46,2 cm.

Dans une troisième expérience, le débit aspiré correspond à 0,76 % du débit total. L'écoulement correspondant est visible sur la figure 4. On voit que la contraction est considérablement réduite, l'écoulement pulsatoire ayant lui-même disparu. La différence de niveau entre les deux limnimètres est réduite à 44,3 cm.

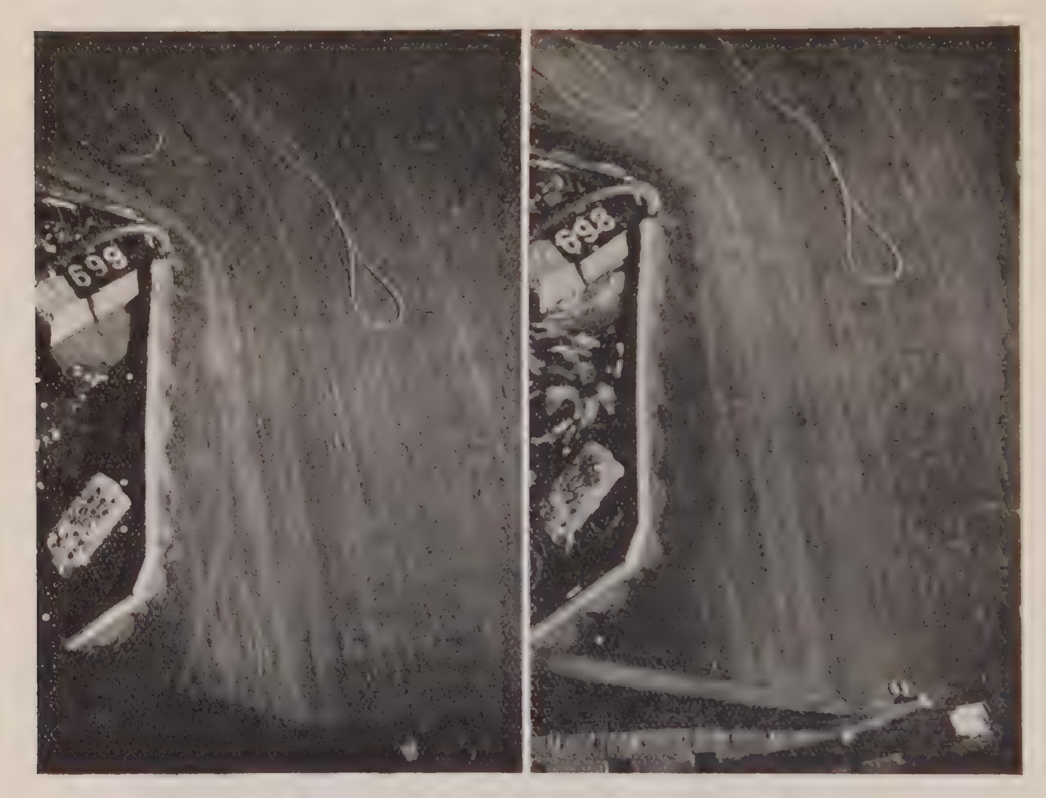


Fig. 3. Fig. 4.

Ces expériences montrent l'efficacité du dispositif d'aspiration de la couche limite bien que dans le cas particulier, l'application ne puisse être envisagée sur le plan pratique, l'aspiration de 0,76 % du débit de 7 000 m³/s correspondant déjà à une station de pompage d'un débit supérieur à 50 m³/s.

Le résultat général n'en est pas moins intéressant car le Danube correspond à des débits exceptionnellement élevés et, dans de nombreuses chutes établies sur d'autres cours d'eau, les stations de pompage à mettre en œuvre seront aisément réalisables. Bien souvent, d'ailleurs, la meilleure solution consistera dans un compromis entre la forme du batardeau imposée par le problème du chantier et les légères inflexions qui pourront être apportées à celle-ci pour permettre de réaliser la suppression des décollements au moyen d'un débit d'aspiration aussi réduit que possible.

(*) Séance du 2 mai 1960.

ASTROPHYSIQUE THÉORIQUE. — *Influence des hétérogénéités de température sur l'intensité centrale des raies de Fraunhofer.* Note de Mlle **Yvette Cuny**, présentée par M. André Danjon.

L'interprétation théorique des intensités centrales et des largeurs équivalentes des raies métalliques permet en principe de déterminer les abondances. L'étude suivante a pour but de montrer si des hétérogénéités de température permettent, ou non, d'interpréter les résultats expérimentaux aussi bien qu'il a été possible de le faire grâce à la considération d'écarts à l'équilibre thermodynamique local.

Les intensités centrales des raies du titane neutre ont été calculées, pour le centre du disque solaire, dans le cas de deux modèles hétérogènes à trois courants, et des modèles homogènes donnant les mêmes spectres continus.

Les modèles sont ceux de Hubenet (1) et de Böhm (2). Dans les deux cas, les trois courants sont en équilibre hydrostatique. Les sections des trois courants, froid (F), intermédiaire (M) et chaud (C) occupent respectivement les fractions 0,25, 0,5 et 0,25 de la section de l'ensemble des trois courants. Les modèles homogènes sont identiques aux modèles intermédiaires. Les hétérogénéités de température du modèle de Hubenet sont nulles à la surface, tandis que les écarts de température entre les courants F et C et le courant M de Böhm sont, à la surface, respectivement de 800 et 400° K.

Les modèles F et C ont été obtenus par Hubenet à partir du modèle homogène, de la façon suivante :

— aux profondeurs correspondant aux profondeurs optiques du modèle M telles que $\tau_M \geq 1$, on a $\Delta B = \pm 0{,}6\,B$, où B est la fonction de Planck de la température;

— aux profondeurs correspondant aux profondeurs optiques du modèle M telles que $\tau_M < 1$, on a $\Delta B = \tau_M \Delta B_{\tau_M=1}$; de cette façon les écarts de température tendent vers zéro quand τ_M tend vers zéro. Les hétérogénéités de température sont pratiquement négligeables aux profondeurs optiques inférieures à 10^{-2}. Elles n'ont donc aucune influence sur les raies fortes se formant à des profondeurs optiques inférieures à 10^{-2}.

L'influence du modèle hétérogène de Hubenet a été étudiée pour les raies faibles du titane neutre pour différents potentiels d'excitation. Pour chaque courant, l'intensité centrale a été calculée par la méthode des fonctions de poids :

$$r = \int_0^\infty g(\tau)\, e^{-\tau_\nu}\, d\tau_\nu,$$

où le développement de $e^{-\tau_\nu}$ a été limité à son premier terme. Les intensités

centrales des raies ont été calculées pour une longueur d'onde de 5 000 Å, pour des valeurs entières de la différence entre le potentiel d'ionisation du titane, soit 6,83 V et le potentiel d'excitation E_k.

Les quantités r_3 et r_M désignent les intensités centrales qu'on peut alors calculer, dans les deux cas du modèle hétérogène et du modèle homogène (tableau I).

TABLEAU I.

$6,83 - E_k$.	$\frac{r_3}{r_M}$	$6,83 - E_k$.	$\frac{r_3}{r_M}$
0	0,98	4	1,01
2	0,99	6	1,04

Les résultats obtenus, qui confirment ceux de Hubenet relatifs aux largeurs équivalentes des raies faibles, ne permettent donc pas d'interpréter les résultats expérimentaux relatifs à la relation entre l'intensité centrale et la quantité log *gf* comme permet de le faire la considération d'écarts à l'équilibre thermodynamique local.

On pouvait se demander si le modèle de Hubenet n'était pas responsable de cette conclusion, et chercher si des hétérogénéités de température, importantes à la surface, pourraient expliquer les résultats expérimentaux en question. Dans le cas du modèle de Böhm, les intensités centrales de quelques raies d'un multiplet de potentiel d'excitation nul (ce qui semble le cas le plus susceptible *a priori* de conduire à des différences importantes) ont été calculées. Ces raies ont été supposées voisines de 5 000 Å. Les valeurs r_{exp} sont les valeurs expérimentales (tableau II).

TABLEAU II.

Longueur d'onde (Å).	log *gf*.	r_{exp}.	r_M.	r_3.	$\frac{r_3}{r_M}$.
5 396,58	0,09	0,09	0,46	0,45	1,02
5 460,51	0,57	0,09	0,83	0,68	1,18
4 997,10	1,08	0,30	0,95	0,93	1,11
4 656,47	1,84	0,55	0,95	0,94	1,00
5 039,97	2,13	0,62	0,95	0,94	0,99
5 064,66	2,26	0,68	0,95	0,94	1,01

Les hétérogénéités de température ne peuvent donc pas expliquer les résultats expérimentaux relatifs aux intensités centrales des raies du titane neutre, au centre du disque solaire : il faut recourir à la considération d'écarts à l'équilibre thermodynamique local.

(1) *Communications de l'Observatoire Royal de Belgique*, n° 157, 1959.
(2) *Z. Astroph.*, 35, 1954, p. 179-202.

RADIOASTRONOMIE. — *Étude des positions relatives des sources d'orage radioélectrique solaire et des centres d'activité optique associés.* Note (*) de M. **Émile-Jacques Blum** et Mlle **Anne-Marie Malinge**, présentée par M. André Danjon.

On a associé dans les cas les moins ambigus les sources d'orages radioélectriques solaires observés sur 169 MHz à des taches optiques. La comparaison des positions moyennes relatives des centres radio et optiques nous a permis d'estimer une altitude moyenne des centres d'orages et de mettre en évidence un écart systématique entre leur position apparente et leur position réelle dans la couronne solaire.

Nous avons constaté qu'il existe pour les centres d'orages les plus intenses un effet de directivité en latitude.

La couronne solaire est le siège de centres d'activité qui se manifestent principalement par leur émission dans le domaine hertzien où ils constituent les sources des orages radioélectriques. Nous avons étudié les positions apparentes de ces centres dans l'atmosphère solaire à l'aide du grand interféromètre de Nançay, qui permet de mesurer leur ascension droite et leur déclinaison avec des précisions de l'ordre de 1 et de 2 à 3 minutes d'arc respectivement [1], [2].

Notre étude porte sur les centres d'orages observés entre le 1er mars 1959 et le 1er mars 1960.

Association avec les centres d'activité photosphériques. — En projection sur le disque solaire, un centre coronal coïncide toujours avec la présence d'une tache photosphérique proche, généralement importante. Cependant il n'existe pas de relation géométrique bien définie entre la tache et le centre d'orage et il est impossible, lorsque plusieurs taches entourent le centre coronal, d'identifier de façon certaine la tache liée à l'émission de ce centre. Pour cette raison, nous n'avons retenu dans cette étude que les 65 centres radio pour lesquels l'identification de la tache associée comportait le minimum d'ambiguïté, c'est-à-dire lorsqu'en projection sur le disque solaire un seul groupe de taches avoisinait le centre d'orage. Nous avons constaté que, même lorsque les taches optiques ont des positions voisines, les projections des centres peuvent être très différentes. Bien qu'une connaissance précise de l'altitude manque pour déterminer les coordonnées héliocentriques des centres radioélectriques, nous pouvons affirmer que dans la majorité des cas, ceux-ci n'occupent pas une position radiale par rapport aux taches.

Plusieurs fois pendant la période considérée, des centres d'orages observés plusieurs jours successifs peuvent être rattachés à la même tache; pour ces centres, Boischot [3] avait déjà constaté que, très souvent, les déplacements observés dans le sens Est-Ouest ne pouvaient être expliqués entièrement par un simple mouvement de rotation de la couronne. Nous avons confirmé cette propriété, illustrée sur la figure 1 qui représente,

à titre d'exemple, trois ensembles de positions relatives d'un centre d'orage et de la tache associée pour plusieurs jours successifs.

Ces déplacements indiquent peut-être des mouvements réels des sources d'orage dans la couronne, des changements d'altitude par exemple, mais on peut aussi les interpréter comme des déplacements apparents dus à la propagation des ondes hertziennes dans un milieu coronal à structure irrégulière.

Positions apparentes des centres d'orage. — S'il n'existe pas de relation géométrique simple entre les centres radio et les taches associées considérées individuellement, par contre, une relation apparaît si l'on fait la moyenne des positions d'un nombre de centres suffisamment grand; elle est illustrée sur la figure 2. Sur cette figure, les cercles représentent

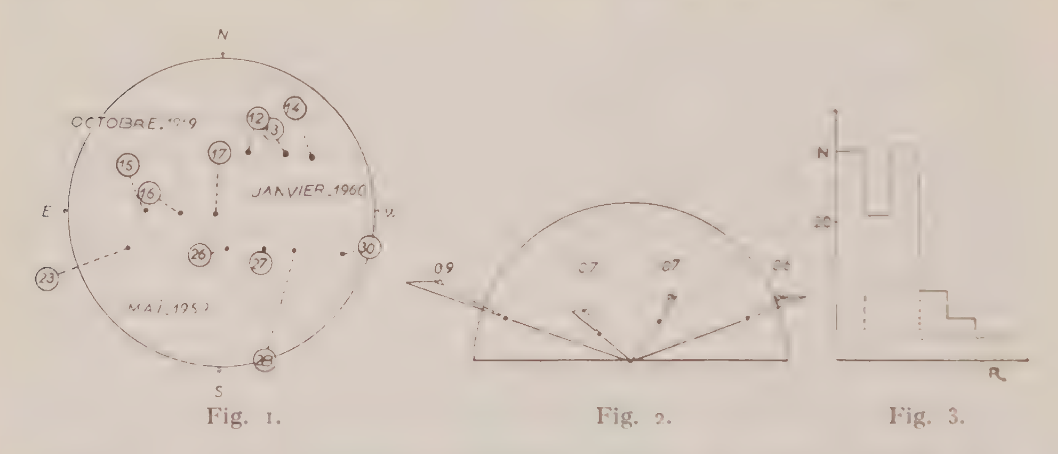


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Trois ensembles de positions relatives d'un centre d'orage (○) et de la tache optique correspondante (●) pour plusieurs jours successifs.

Fig. 2. — Positions moyennes des centres d'orage (○) et des taches optiques associées (●) groupées suivant leur longitude. Les chiffres indiquent l'altitude moyenne en rayon solaire des centres radio pour une position relative radiale en supposant qu'il n'existe aucun déplacement apparent dans le sens Nord-Sud.

Fig. 3. — Distribution des centres d'orage radio suivant leur distance à l'équateur solaire.
——— Centres d'intensité inférieure à 20.10^{-22} W.m^{-2}.Hz^{-1}.
- - - - - Centres d'intensité supérieure à 20.10^{-22} W.m^{-2}.Hz^{-1}.

les positions moyennes des centres radio et les points celles des taches les plus grosses des centres photosphériques associés; les centres sont groupés suivant leur longitude. Les deux points les plus rapprochés de l'axe Nord-Sud correspondent respectivement, pour l'Est et l'Ouest, à la position moyenne des taches dont la longitude est comprise entre 0 et 30° et les points les plus éloignés du même axe correspondent aux taches dont la longitude est comprise entre 30 et 90°. On a fait figurer les centres de l'hémisphère Sud par leur symétrique par rapport au diamètre Est-Ouest.

Cette figure met en évidence un écart systématique de la position apparente du centre de gravité des sources d'orage par rapport à la position radiale. Cet écart, sensiblement le même à l'Est et à l'Ouest, tend toujours

à ramener les centres d'orage vers le diamètre Nord-Sud. Cet effet reflète certainement des déplacements apparents des centres d'orage dus aux caractères particuliers de la propagation des ondes hertziennes dans le milieu coronal. Nous discuterons ailleurs l'interprétation de ce phénomène; toutefois on peut noter qu'on ne peut expliquer cet effet dans un modèle de couronne à symétrie sphérique : le déplacement apparent des sources d'orage vers le centre du Soleil étant certainement plus important en valeur algébrique dans le sens Est-Ouest que dans le sens Nord-Sud. Nos résultats sont même compatibles avec l'effet produit par une couronne à symétrie cylindrique qui ne produirait aucun déplacement apparent des centres d'orage dans le sens Nord-Sud.

Dans cette hypothèse, l'altitude moyenne des centres d'orages serait égale à 0,7 $R_\odot$ environ.

Effet de directivité. — On sait que les centres d'orage radio présentent un effet de directivité en longitude surtout marqué pour les centres intenses qui apparaissent principalement au voisinage du diamètre Nord-Sud [3]. Nous avons recherché si un effet de directivité analogue existait en latitude. Sur la figure, 3 nous avons porté le nombre de centres observés en fonction de leur distance à l'équateur solaire, en distinguant les centres intenses (dont le flux est supérieur à $I = 20.10^{-22}$ W.m^{-2}.Hz^{-1}) des centres faibles (de flux inférieur à I). On observe que l'effet de directivité en latitude est surtout marqué par les centres intenses qui se situent principalement à des distances comprises entre $R_\odot/5$ et $2\,R_\odot/5$ de l'équateur solaire, soit en projection un peu plus éloignés de l'équateur solaire que les taches optiques.

La figure 3 montre en outre qu'en projection la distance des centres radio à l'équateur solaire ne dépasse pratiquement pas $R_\odot$.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) E. J. Blum, A. Boischot et M. Ginat, *Ann. d'Ap.*, 20, 1957, p. 155.

(2) A. M. Malinge, E. J. Blum, M. Ginat et M. Parise, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2009.

(3) A. Boischot, *Ann. d'Ap.*, 21, 1958, p. 273.

RELATIVITÉ. — *Sur la quantification du champ de gravitation.* Note de M. **André Lichnerowicz**, présentée par M. Joseph Pérès.

Sur un espace-temps d'Einstein ($R_{\alpha\beta} = \lambda\, g_{\alpha\beta}$), on considère le champ décrit par une variation $h_{\alpha\beta} = \delta g_{\alpha\beta}$ du tenseur métrique, champ astreint aux équations $\delta R_{\alpha\beta} = \mu h_{\alpha\beta}$. Quantification de ce champ en présence ou absence de termes de masse, au moyen des propagateurs précédemment introduits (¹).

Dans l'espace-temps V_4 de la Relativité générale, la quantification s'effectue à l'aide des propagateurs tensoriels $G^{(p)}$ ($p = 0, \ldots, 4$) et $K^{(2)}$ introduits dans (I) et (II). Ces propagateurs sont relatifs à l'opérateur $(\Delta - c)$, où Δ est le laplacien sur les tenseurs défini dans (II) et (III) et qui se réduit dans le cas antisymétrique au laplacien $\Delta = d\delta + \delta d$ (²) de G. de Rham. Les propagateurs envisagés sont liés en particulier par les identités (¹)

(1) $$d_x\, G^{(p-1)} = \delta_{x'}\, G^{(p)} \qquad (p = 1, \ldots, 4).$$

(2) $$K^{(2)\alpha}{}_{\alpha,\lambda'\mu'} = 2 g_{\lambda'\mu'}\, G^{(0)},$$

(3) $$\nabla_\alpha K^{(2)\alpha}{}_{\beta,\lambda'\mu'} = -(\nabla_{\lambda'} G^{(1)}_{\beta\mu'} + \nabla_{\mu'} G^{(1)}_{\beta\lambda'}).$$

1. Nous avons quantifié dans (I) le champ électromagnétique libre F sur un espace-temps de métrique donnée arbitraire. Dans le cas où il existe un terme de masse, la 1-forme potentiel-vecteur φ satisfait l'équation

(4) $$\delta\, d\varphi = \varepsilon^2 \varphi.$$

Pour $\varepsilon^2 \neq 0$ cette équation est équivalente à l'ensemble

(5) $$(\Delta - \varepsilon^2)\,\varphi = 0,$$

(6) $$\delta\varphi = 0$$

et φ peut être quantifié par la condition de crochet :

(7) $$[\varphi_\alpha(x), \varphi_{\lambda'}(x')] = \frac{h}{i}\left(G^{(1)}_{\alpha\lambda'} - \frac{1}{\varepsilon^2}\nabla_\alpha \nabla_{\lambda'} G^{(0)}\right),$$

où $G^{(0)}$, $G^{(1)}$ sont relatifs à l'opérateur $(\Delta - \varepsilon^2)$ et qui est compatible avec (5) et (6) en vertu de (1). Le champ F satisfait alors à la condition de crochet [*voir* (I)]

(8) $$[F(x), F(x')] = \frac{h}{i}\, d_x\, d_{x'}\, G^{(1)}.$$

Pour $\varepsilon^2 = 0$, (8) est toujours valable. L'équation (4) est invariante par transformation de jauge; le potentiel-vecteur sera alors classiquement astreint à l'équation

(9) $$\Delta\varphi = 0$$

qui entraîne

(10) $$\Delta\delta\varphi = 0.$$

On peut alors adopter comme condition de crochet sur le potentiel-vecteur :

(11) $$[\varphi_\alpha(x), \varphi_{\lambda'}(x')] = \frac{\bar{h}}{i} G^{(1)}_{\alpha\lambda'}$$

compatible avec (9) et qui entraîne (8), et astreindre les états à la condition supplémentaire $\delta\varphi|\psi\rangle = 0$ qui, d'après (10), ne porte que sur les données initiales d'un problème de Cauchy.

2. Sur un espace-temps *donné* V_4 satisfaisant aux équations d'Einstein du vide $R_{\alpha\beta} = \lambda g_{\alpha\beta}$, considérons une *variation arbitraire* $h_{\alpha\beta} = \delta g_{\alpha\beta}$ du tenseur métrique. On sait, d'après E. Blancheton, que

$$2\,\delta R_{\alpha\beta} = \Delta h_{\alpha\beta} + \nabla_\alpha k_\beta + \nabla_\beta k_\alpha$$

où

$$k_\alpha = \nabla_\rho h^\rho{}_\alpha - \frac{1}{2}\nabla_\alpha h.$$

Astreignons le champ $h_{\alpha\beta}$ aux équations

(4′) $$\delta R_{\alpha\beta} = \mu h_{\alpha\beta} \qquad (\mu = \mathrm{Cte}).$$

Pour $\varepsilon^2 = 2(\mu - \lambda) \neq 0$ (4′) est équivalente à l'ensemble

(5′) $$\Delta h_{\alpha\beta} = 2\mu h_{\alpha\beta},$$

(6′) $$k_\alpha = 0$$

et le champ $h_{\alpha\beta}$ peut être quantifié par la condition de crochet :

(7′) $$[h_{\alpha\beta}(x), h_{\lambda'\mu'}(x')] = \frac{\bar{h}}{i}\left(K^{(2)}_{\alpha\beta,\lambda'\mu'} - g_{\alpha\beta}g_{\lambda'\mu'}G^{(0)} - \frac{1}{\varepsilon^2}\Sigma\nabla_\alpha\nabla_{\lambda'}G^{(1)}_{\beta\mu'}\right);$$

où Σ désigne la symétrisation par rapport à (α, β) et (λ', μ') et où les propagateurs sont relatifs à l'opérateur $(\Delta - 2\mu)$; (7′) est compatible avec (5′) et avec (6′) en vertu des identités (1), (2), (3). Si $\bar{Q}$ désigne l'opérateur sur le tenseur $h_{\alpha\beta}$ défini à partir de

$$\bar{Q}_{\alpha\beta\gamma\delta}(h) = \delta R_{\alpha\beta,\gamma\delta} + (\delta R^{\nu\rho,\sigma\tau})\, g_{\nu\alpha}g_{\rho\beta}g_{\sigma\gamma}g_{\tau\delta},$$

$\bar{Q}(\nabla_\alpha\varphi_\beta + \nabla_\beta\varphi_\alpha)$ est nul, sur un espace à courbure constante, pour tout champ de vecteur φ et l'on retrouve par l'action de $\bar{Q}$ sur les deux membres de (7′) un résultat de (II) et (III).

3. *Pour* $\varepsilon^2 = 0$, c'est-à-dire en l'absence de termes de masse, l'équation (4′) est invariante par les « transformations de jauge gravitationnelles » $h_{\alpha\beta} \rightarrow h_{\alpha\beta} + \nabla_\alpha\varphi_\beta + \nabla_\beta\varphi_\alpha$ et, grâce à une solution de $\Delta\varphi - 2\lambda\varphi = k$ on peut astreindre le tenseur h à satisfaire la condition (6′). Nous sommes ainsi conduit à adopter l'équation de champ :

(9′) $$(\Delta - 2\lambda)\, h_{\alpha\beta} = 0.$$

De la variation des identités de conservation $\nabla_\alpha S^\alpha{}_\beta = 0$ (S, tenseur d'Einstein) ou de propriétés de Δ, il résulte que, pour toute solution de (9′),

k satisfait :

(10′) $$(\Delta - 2\lambda)\, k_\alpha \equiv -(\nabla^\beta \nabla_\beta k_\alpha + \lambda k_\alpha) = 0.$$

L'analogie avec le cas électromagnétique conduit à considérer la condition de crochet :

(11′) $$[h_{\alpha\beta}(x),\, h_{\lambda'\mu'}(x')] = \frac{h}{i}\left(K^{(2)}_{\alpha\beta,\lambda'\mu'} - g_{\alpha\beta}\, g_{\lambda'\mu'}\, G^{(0)}\right),$$

où les propagateurs sont relatifs à l'opérateur $(\Delta - 2\lambda)$ et qui est donc compatible avec (9′), et à astreindre les états à la condition supplémentaire $k_\alpha(\psi) = 0$, qui, d'après (10′), ne porte que sur les données initiales d'un problème de Cauchy. On notera que d'après (2) et (5), (11′) entraîne $[k_\alpha, k_\beta) = 0$.

4. (7′) et (11′) sont compatibles avec les résultats établis directement dans le cas où V_4 est un espace-temps de Minkowski ([3]). Dans le cas du point de vue adopté par Fierz ([4]) pour une particule de spin quelconque, en particulier de spin 2, on serait conduit à admettre le système

(12) $$(\Delta - 2\mu)\, h_{\alpha\beta} = 0, \qquad k_\alpha = 0, \qquad h = g^{\alpha\beta} h_{\alpha\beta} = 0$$

et *pour* $\varepsilon^2 \neq 0$, à former le crochet qui, en termes des propagateurs introduits, est le seul compatible avec (12) :

$$\begin{aligned}
&[h_{\alpha\beta}(x),\, h_{\lambda'\mu'}(x')] \\
&\quad = K^{(2)}_{\alpha\beta,\lambda'\mu'} - \frac{1}{\varepsilon^2}\Sigma\, \nabla_\alpha \nabla_{\lambda'} G^{(1)}_{\beta,\mu'} + \frac{2}{\varepsilon^4}\nabla_\alpha \nabla_\beta \nabla_{\lambda'} \nabla_{\mu'} G^{(0)} \\
&\qquad 2\,\frac{\lambda + \varepsilon^2}{2\lambda + 3\varepsilon^2}\Bigg(g_{\alpha\beta}\, g_{\lambda'\mu'}\, G^{(0)} + \frac{1}{\lambda + \varepsilon^2}\left(g_{\alpha\beta}\nabla_{\lambda'}\nabla_{\mu'} G^{(0)} + g_{\lambda'\mu'}\nabla_\alpha \nabla_\beta G^{(0)}\right) \\
&\qquad\qquad + \frac{2\lambda + \varepsilon^2}{\varepsilon^4(\lambda + \varepsilon^2)}\nabla_\alpha \nabla_\beta \nabla_{\lambda'} \nabla_{\mu'} G^{(0)}\Bigg).
\end{aligned}$$

Pour $\lambda = 0$, on aurait une généralisation évidente du crochet de Fierz.

([1]) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1329 et 2287 et *Propagateurs, quantification du champ*, Séminaire de Mécanique analytique, Paris, exposé n° 4 (février 1960) miméographié, notés respectivement ici I, II, III et dont nous conservons les notations.

([2]) d désigne la différentiation extérieure, δ la codifférentiation.

([3]) Lichnerowicz, *Ann. di Matem.*, 50, 1960, p. 1-96; *voir* aussi M. A. Tonnelat, *Comptes rendus* 212, 1941, p. 430; Gupta, *Proc. Phys. Soc. London*, 65, 1952, p. 161.

([4]) Fierz, *Helv. Phys. Acta*, 12, 1939, p. 3-37.

RELATIVITÉ. — *Sur une généralisation des équations du champ unifié asymétrique.* Note de M. **Nguyen Phong Chau**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Dans une Note récente [1], M. A. Tonnelat a proposé une généralisation de la Théorie du champ unifié asymétrique d'Einstein-Schrödinger. Partant d'un principe variationnel

$$\delta \int \mathcal{L}\, d\tau = 0,$$

avec

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1, \qquad \mathcal{L}^0 = \mathcal{G}^{\mu\nu} K_{\mu\nu}, \qquad \frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial g^{\mu\nu}} = -\varkappa \sqrt{-g}\, T_{\mu\nu};$$

(1) $$K_{\mu\nu} = a R_{\mu\nu} + a' R_{\nu\mu} + b' \tilde{R}_{\mu\nu} + b \tilde{R}_{\nu\mu} + c P_{\mu\nu} + d \tilde{P}_{\mu\nu} + e \Gamma_\mu \Gamma_\nu,$$

elle a obtenu, par variations de $g^{\mu\nu}$ et de $\Gamma^\rho_{\mu\nu}$, s'annulant sur la limite du domaine d'intégration, les équations de champ

(2) $$K_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} K = \varkappa T_{\mu\nu}$$

et les équations de liaison

(3) $$G^{\mu\nu}{}_\rho = 0 \quad (^2).$$

En vue de comparer (2) et (3) avec les équations correspondantes de la version d'Einstein, ainsi qu'avec celles d'autres versions de la théorie où l'on partait directement d'une connexion de torsion nulle et d'un vecteur indépendant, nous nous proposons d'exprimer (2) et (3) en termes d'une connexion $L^\rho_{\mu\nu}$ de torsion nulle.

Considérons la famille de connexions

$$L^\rho_{\mu\nu} = \Gamma^\rho_{\mu\nu} + \left(\frac{1}{3} + \frac{m}{2}\right) \delta^\rho_\mu \Gamma_\nu + \left(-\frac{1}{3} + \frac{m}{2}\right) \delta^\rho_\nu \Gamma_\mu$$

à torsion $L_\mu = L^\sigma_{\underset{\vee}{\mu\sigma}} = 0$, m étant un paramètre arbitraire.

L'examen des équations (2) et (3) exprimées en fonction de $L^\rho_{\mu\nu}$, Γ_ρ et $\mathcal{G}^{\mu\nu}$ conduit à supposer

(4) $$\frac{m}{2}(a + b + a' + b') = \frac{1}{3}(a - b + a' - b').$$

Dans ces conditions (2) et (3) s'écrivent

(5) $$\begin{aligned} K_{\mu\nu} = {} & a W_{\mu\nu} + a' W_{\nu\mu} + b \tilde{W}_{\nu\mu} + b' \tilde{W}_{\mu\nu} + c Q_{\mu\nu} + d \tilde{Q}_{\mu\nu} + e \Gamma_\mu \Gamma_\nu \\ & + \left[\frac{1}{6}(a + b - a' - b') + \frac{5m}{4}(-a + b + a' - b')\right](\partial_\mu \Gamma_\nu - \partial_\nu \Gamma_\mu) \\ & + \left[(a - b - a' + b') - \frac{3m}{2}(a + b - a' - b')\right] L^\lambda_{\underset{\vee}{\mu\nu}} \Gamma_\lambda \\ & + \left[\left(\frac{1}{3} - \frac{3}{4} m^2\right)(a + b + a' + b') + e\right] \Gamma_\mu \Gamma_\nu. \end{aligned}$$

$$(6)\qquad (a+b)\,\mathrm{D}_\rho\,\mathcal{G}^{\underset{+\,-}{\mu\nu}} + (a'+b')\,\mathrm{D}_\rho\,\mathcal{G}^{\underset{-\,+}{\nu\mu}}$$
$$= \frac{2}{3}(c+d)\left(\delta^\mu_\rho\,\mathcal{F}^\nu + \delta^\nu_\rho\,\mathcal{F}^\mu\right) + \frac{2}{3}\left[(-a+a')\,\delta^\mu_\rho\,\mathcal{F}^\nu + (b-b')\,\delta^\nu_\rho\,\mathcal{F}^\mu\right]$$
[illegible]
$$\times\left[\mathcal{G}^{\underset{\vee}{\mu\nu}}\,\Gamma_\rho - \frac{1}{3}\left(\delta^\nu_\rho\,\mathcal{G}^{\underset{\vee}{\mu\sigma}}\,\Gamma_\sigma - \delta^\mu_\rho\,\mathcal{G}^{\underset{\vee}{\nu\sigma}}\,\Gamma_\sigma\right)\right]$$

tandis que les contractions de (3) entraînent les restrictions

$$(7)\qquad \left[\frac{1}{3}(a+b-a'-b') - \frac{5m}{2}(a-b-a'+b')\right]\mathcal{F}^\nu$$
$$+\left[2(c-d)+5m(c+d)\right]\mathcal{F}^\nu$$
$$-2\left[\left(\frac{3m^2}{4}-\frac{1}{3}\right)(a+b+a'+b')-e\right]\mathcal{G}^{\underset{-}{\nu\sigma}}\,\Gamma_\sigma$$
$$+\left[(a-b-a'+b')-\frac{3m}{2}(a+b-a'-b')\right]\mathrm{L}^\nu_{\sigma\tau}\,\mathcal{G}^{\sigma\tau}=0,$$

$\mathrm{W}_{\mu\nu}$, $\mathrm{Q}_{\mu\nu}$ étant les contractions du tenseur de courbure formé avec les $\mathrm{L}^\rho_{\mu\nu}$, D_σ indique la dérivation covariante formée à l'aide des $\mathrm{L}^\rho_{\mu\nu}$, $\mathcal{F}^\mu = \partial_\sigma\,\mathcal{G}^{\underset{\vee}{\mu\sigma}}$.

2. Le cas d'Einstein correspond à $a \neq 0$, tous les autres coefficients sont nuls, $m = 2/3$ d'après (4). Une première généralisation où seuls a, e, $c = -d$ sont non nuls a été étudiée par L. Bouche qui partait directement d'une connexion de torsion nulle. Le cas d'hermiticité correspond à $a = b$, $a' = b'$, $c + d = 0$, $m = 0$.

Notons un cas particulier où les formules (5), (6), (7) se simplifient notablement

$$(8)\qquad \frac{1}{3}(a-b-a'+b') = \frac{m}{2}(a+b-a'-b').$$

Cette relation, jointe à (4), donne

$$(9)\qquad m(a'+b') = \frac{2}{3}(a'-b') \quad \text{et} \quad m(a+b) = \frac{2}{3}(a-b) \quad \text{ce qui exige} \quad ab'-a'b=0.$$

Dans ces conditions :

$$(10)\quad \mathrm{K}_{\mu\nu} = a\,\mathrm{W}_{\mu\nu} + a'\,\mathrm{W}_{\nu\mu} + b'\,\tilde{\mathrm{W}}_{\mu\nu} + b\,\tilde{\mathrm{W}}_{\nu\mu} + c\,\mathrm{Q}_{\mu\nu} + d\,\tilde{\mathrm{Q}}_{\mu\nu} + p(\partial_\mu\Gamma_\nu - \partial_\nu\Gamma_\mu) + q\,\Gamma_\mu\Gamma_\nu.$$

$$(11)\qquad p\,\mathcal{F}^\nu + q\,\mathcal{G}^{\underset{-}{\nu\sigma}}\,\Gamma_\sigma = 0,$$

avec

$$p = \left(\frac{1}{6}-\frac{15}{8}m^2\right)(a+b-a'-b') + (c-d) + \frac{5m}{2}(c+d),$$
$$q = \left(\frac{1}{3}-\frac{3m^2}{4}\right)(a+b+a'+b') + e.$$

$$(12)\qquad (a+b)\,\mathrm{D}_\rho\,\mathcal{G}^{\underset{+\,-}{\mu\nu}} + (a'+b')\,\mathrm{D}_\rho\,\mathcal{G}^{\underset{-\,+}{\nu\mu}} = r\,\delta^\mu_\rho\,\mathcal{F}^\nu + s\,\delta^\nu_\rho\,\mathcal{F}^\mu.$$
$$r = \frac{2}{3}(c-d-a+a'), \qquad s = \frac{2}{3}(c-d-b+b').$$

Posant

$$\mathcal{S}^{\mu\nu} = (a+b)\,\mathcal{G}^{\mu\nu} + (a'+b')\,\mathcal{G}^{\nu\mu}$$

par un changement de connexion de la forme

$$\Delta^{\rho}_{\mu\nu} = \Gamma^{\rho}_{\mu\nu} + \delta^{\rho}_{\mu}\,A_{\nu} + \delta^{\rho}_{\nu}\,B_{\mu} + s_{\mu\nu}\,C^{\rho}$$

on peut ramener (12) à la forme canonique

$$\mathcal{S}^{\underset{+}{\mu}\,\underset{-}{\nu}}{}_{;\rho} = 0$$

dont la solution est connue ; étant la dérivation covariante formée avec les $\Delta^{\rho}_{\mu\nu}$.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2327.
(2) *Ibid.*, formules (2) et (3).

RELATIVITÉ. — *Sur la quantification du champ à l'approximation linéaire en théorie de Jordan-Thiry.* Note de M. **Claude Roche**, présentée par M. Joseph Pérès.

La théorie de Jordan-Thiry, qui rend compte de l'analogie entre les équations du champ de gravitation d'ordre supérieur (¹) et les équations de Maxwell, fournit un cadre naturel pour la quantification simultanée des deux champs. Extension des méthodes de Droz-Vincent (²) aux cas de masses nulles.

1. Un champ faible sera décrit par un champ de tenseurs du quatrième ordre infiniment petits $R_{\alpha\beta\gamma\delta}$, défini sur une variété minkowskienne de métrique $\eta_{\alpha\beta}$, qu'on identifiera au tenseur de courbure de la variété riemannienne de métrique

$$\gamma_{\alpha\beta} = \eta_{\alpha\beta} + k q_{\alpha\beta}$$

(k étant l'infiniment petit principal). Nous nous placerons en repères orthonormés (l_α) adaptés (³), et imposerons à la métrique les conditions d'isothermie. En posant

$$\sqrt{-\gamma}\cdot \gamma^{\mu\nu} = \eta^{\mu\nu} - k\,\alpha^{\mu\nu},$$

elles s'expriment par

$$\partial^\mu \alpha_{\mu\nu} = 0.$$

Enfin, nous imposerons la condition d'Einstein du vide :

$$S_{\mu\nu} = 0,$$

soit, avec les nouvelles variables :

$$\Delta \alpha_{\mu\nu} = 0.$$

2. Les conditions de réalité, de cylindricité et d'Einstein restreignent le support de la transformée de Fourier des $\alpha_{\mu\nu}$ à la nappe positive du cône isotrope de la variété-quotient V_4 :

$$\alpha_{\mu\nu}(x) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int_{C^+} \left(A_{\mu\nu}(k)\,e^{ikx} + A^*_{\mu\nu}(k)\,e^{-ikx}\right) d\Omega(k).$$

Les conditions d'isothermie s'expriment par le système

$$k^\mu A_{\mu\nu} = 0$$

qui admet dans le repère où $k = \lambda\,(e_3 + e_4)$ la solution générale

$$A_{\mu\nu}(k) = B_{AB}(k)\, n^A_\mu n^B_\nu \qquad \text{avec} \quad n^A = e_0,\ e_1,\ e_2,\ \lambda k.$$

La quantification s'effectuera en substituant aux coefficients B_{AB} des opérateurs hermitiens d'un espace de Hilbert, soumis aux mêmes équations et conditions, et satisfaisant aux relations de commutation

$$[B^*_{AB}(k),\ B_{CD}(k')] = \frac{h}{i}\left(\delta_{AC}\delta_{BD} + \delta_{AD}\delta_{BC} - \delta_{AB}\delta_{CD}\right)\delta_\Omega(k,\ k'),$$

$$[B_{AB},\ B_{CD}] = [B^*_{AB},\ B^*_{CD}] = 0$$

(l'étoile désigne ici l'adjoint). Il y a là un certain arbitraire, puisque les potentiels ne sont pas définis de façon univoque, même par les conditions supplémentaires. Capella [4] propose d'ailleurs des relations différentes. La formule auxiliaire

$$\sum_{A=0}^{3} n_\lambda^A n_\mu^A = -\eta_{\lambda\mu} + \lambda(u_\lambda k_\mu + u_\mu k_\lambda)$$

(u étant le vecteur de base orienté dans le temps e_4) permet de calculer les commutateurs des $\alpha_{\mu\lambda}$ et de leurs fonctions entières. On peut encore donner à λ la valeur 1 en effectuant une rotation du repère dans le plan (e_3, e_4), mais les commutateurs dépendront en général de u.

On a

$$\begin{aligned}
&[\alpha_{\alpha\beta}(x), \alpha_{\lambda\mu}(x')] \\
&= \frac{\bar{h}}{i}(\eta_{\alpha\lambda}\eta_{\beta\mu} + \eta_{\alpha\mu}\eta_{\beta\lambda} - \eta_{\alpha\beta}\eta_{\lambda\mu})\,\mathrm{D}(x - x') \\
&\quad + \frac{\bar{h}}{i}\int_{C+} -\lambda\{\eta_{\alpha\lambda}(k_\beta u_\mu + k_\mu u_\beta) + \eta_{\beta\mu}(k_\alpha u_\lambda + k_\lambda u_\alpha) + \eta_{\alpha\mu}(k_\beta u_\lambda + k_\lambda u_\beta) \\
&\qquad + \eta_{\beta\lambda}(k_\alpha u_\mu + k_\mu u_\alpha) - \eta_{\alpha\beta}(k_\lambda u_\mu + k_\mu u_\lambda) - \eta_{\lambda\mu}(k_\alpha u_\beta + k_\beta u_\alpha)\}\,d\mathrm{D}_1 \\
&\quad + 2\lambda^2(u_\alpha u_\beta k_\lambda k_\mu + u_\lambda u_\mu k_\alpha k_\beta)\,d\mathrm{D},
\end{aligned}$$

où

$$\mathrm{D}\,(x) = \int_{C+} d\mathrm{D} = \frac{-1}{2(2\pi)^3}\int_{C+}(e^{ikx} - e^{-ikx})\,d\Omega(k),$$

$$\mathrm{D}_1(x) = \int_{C+} d\mathrm{D} = \frac{-1}{2(2\pi)^3}\int_{C+}(e^{ikx} + e^{-ikx})\,d\Omega(k).$$

Pour le tenseur de courbure, il vient

$$[\mathrm{R}_{\alpha\beta\gamma\delta}, \mathrm{R}_{\lambda\mu\nu\rho}] = \frac{k^2}{4}\frac{\bar{h}}{i}\widehat{\sum}\widehat{\sum}\partial_{\alpha\gamma\lambda\nu}\left(\eta_{\beta\mu}\eta_{\delta\rho} + \eta_{\beta\rho}\eta_{\delta\mu} - \frac{2}{3}\eta_{\beta\delta}\eta_{\mu\rho}\right)\mathrm{D}.$$

Si l'on munit V_4 de la métrique conforme [3], on a les relations

$$[\mathrm{R}_{abcd}, \mathrm{R}_{ijkl}] = \frac{k^2}{4}\frac{\bar{h}}{i}\widehat{\sum}\widehat{\sum}\partial_{acik}(\eta_{bj}\eta_{dl} + \eta_{bl}\eta_{dj} - \eta_{bd}\eta_{jl})\,\mathrm{D},$$

identiques à celles de Lichnerowicz [1].

Pour les potentiels électromagnétiques, il vient

$$[\alpha_{0i}, \alpha_{0j}] = \frac{\bar{h}}{i}\left\{-\eta_{ij}\,\mathrm{D} + \int_{C_+}(u_i k_j + u_j k_i)\,d\mathrm{D}\right\},$$

d'où l'on déduit les relations de commutation classiques pour le champ. Toutes les relations de commutation figurant dans cette Note sont compa-

tibles avec les conditions supplémentaires, et en particulier avec les conditions d'isothermie, qui englobent la condition de Lorentz.

(1) A. LICHNEROWICZ, *Annali di Matem*, 4e série, 50, 1960, dont nous reprenons les notations.

(2) PH. DROZ-VINCENT, *Thèse*, Paris, 1959.

(3) F. HENNEQUIN, *Thèse*, 1956 (Gauthier-Villars, 1958).

(4) A. CAPELLA, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2140.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Les fonctions d'onde non relativistes associées au corpuscule étendu.* Note (*) de MM. **Pierre Hillion** et **Jean-Pierre Vigier**, présentée par M. Louis de Broglie.

La Mécanique ondulatoire non relativiste des corpuscules étendus est caractérisée par son invariance sous le groupe des transformations galiléennes avec rotation qui est le produit direct du groupe de Galilée et du groupe R_3 des rotations tridimensionnelles. Du produit direct des représentations irréductibles de ces deux derniers groupes, on déduit les fonctions d'onde non relativistes associées au corpuscule étendu.

1. Dans une précédente Note [1] en collaboration avec M. Louis de Broglie, nous avons proposé de substituer le rotateur relativiste à la particule sans dimensions comme fondement classique de la théorie des quanta. Nous nous proposons ici d'examiner les conséquences de ce postulat à l'approximation non relativiste.

Au niveau classique, la particule étendue peut être représentée par une sphère dont le mouvement est décrit par la vitesse v_k de son centre et la vitesse angulaire ω_k, exprimée en fonctions des angles d'Euler $\theta_k = \{\varphi, \theta, \psi\}$, de rotation autour de ce point. Les équations du mouvement se déduisent alors du lagrangien :

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} m \mathrm{V}_k \mathrm{V}_k + \frac{1}{2} \mathrm{I}\, \omega_k \omega_k, \tag{1}$$

où m est la masse de la particule et I son moment d'inertie par rapport à son centre.

La relation (1) fournit également l'hamiltonien H :

$$\mathrm{H} = \frac{1}{2m} p_k p_k + \frac{1}{2\mathrm{I}} \pi_k \pi_k, \tag{2}$$

où p_k et π_k sont les moments canoniquement conjugués respectivement aux coordonnées x_k du centre de la particule et aux trois angles d'Euler θ_k.

La quantification du mouvement est obtenue immédiatement en remplaçant les crochets de Poisson :

$$\{p_k, x_k\} = -1, \qquad \{\pi_k, \theta_k\} = -1$$

par les commutateurs :

$$[p_k, x_k] = -j\hbar, \qquad [\pi_k, \theta_k] = -j\hbar \qquad (j = \sqrt{-1}), \tag{3}$$

ce qui a pour conséquence d'associer à la particule étendue une onde représentée mathématiquement par un vecteur d'un espace fonctionnel qu'on va maintenant déterminer mais dont chaque composante $\psi(x_k, \theta_k)$ satisfait à l'équation $\mathrm{H}\psi(x_k, \theta_k) = \mathrm{E}\psi(x_k, \theta_k)$ soit

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \frac{1}{2\mathrm{I}} \mathrm{J}_k \mathrm{J}_k - \chi^2\right)\psi(x_k, \theta_k) = 0. \tag{4}$$

avec

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

$$J_k J_k = -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial\psi^2} - 2\cos\theta \frac{\partial^2}{\partial\varphi\,\partial\psi} \right) \right],$$

où J_k sont les projections des opérateurs π_k sur les axes de coordonnées et où χ est un scalaire.

2. L'équation (4) est invariante sous le groupe G′ des transformations galiléennes avec rotation :

(5) $$\begin{cases} x'_k = \Lambda_{kj} x_j + v'_j t, \\ t' = t. \end{cases}$$

où v'_j est un vecteur constant et Λ_{kj} la matrice 3 × 3 des cosinus directeurs exprimés en fonction des angles d'Euler θ_i dans la rotation d'un trièdre-trirectangle.

Comme il est bien connu, G′ possède deux sous-groupes, d'une part le groupe G des transformations galiléennes sans rotation

(6) $$x'_i = x_i - v_i t,$$

D'autre part le groupe des rotations-tridimensionnelles R_3. En outre, ces deux groupes sont normaux et ils n'ont en commun que la transformation identité. Donc G′ est le produit direct de G par R_3 :

(7) $$G' = G.R_3.$$

On en conclut que les représentations irréductibles de G′ sont obtenues en effectuant le produit direct des représentations irréductibles de G et de R_3. Mais comme G est abélien, ses représentations irréductibles sont à une dimension et l'on sait en outre qu'elles sont solution de l'équation de Schrödinger :

$$j\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi$$

soit (dans la suite on se place dans un système d'unités où $h = 1$)

(8) $$\psi(x_k, t) = e^{j(\vec{k}.\vec{x} - \omega t)}.$$

Quant aux représentations irréductibles de R_3, elles sont bien connues [2]. Par exemple pour $D^{1/2}\{\varphi, \theta, \psi\}$, on a

(9) $$\mathcal{D}^{\frac{1}{2}}\{\varphi, \theta, \psi\} = \pm \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} e^{-\frac{j}{2}(\varphi+\psi)} & -\sin\frac{\theta}{2} e^{\frac{j}{2}(\varphi-\psi)} \\ \sin\frac{\theta}{2} e^{-\frac{j}{2}(\varphi-\psi)} & \cos\frac{\theta}{2} e^{\frac{j}{2}(\varphi+\psi)} \end{pmatrix}.$$

Une représentation irréductible de G′ sera donc

(10) $$\begin{pmatrix} e^{j(\vec{k}.\vec{x}-\omega t)} \cos\frac{\theta}{2} e^{-\frac{j}{2}(\varphi+\psi)} & -e^{j(\vec{k}.\vec{x}-\omega t)} \sin\frac{\theta}{2} e^{\frac{j}{2}(\varphi-\psi)} \\ e^{j(\vec{k}.\vec{x}-\omega t)} \sin\frac{\theta}{2} e^{-\frac{j}{2}(\varphi-\psi)} & e^{j(\vec{k}.\vec{x}-\omega t)} \cos\frac{\theta}{2} e^{\frac{j}{2}(\varphi+\psi)} \end{pmatrix}.$$

3. De la matrice (10), on extrait immédiatement les quatre fonctions d'onde

$$(11)\quad \left\{\begin{array}{l}
\Psi_1(x_k, \theta_k, t) = e^{j(\vec{k}.\vec{x}-\omega t)}\begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2}\, e^{\frac{j}{2}(\varphi+\psi)} \\ \sin\frac{\theta}{2}\, e^{\frac{j}{2}(-\varphi+\psi)} \end{pmatrix}, \\
\Psi'_1(x_k, \theta_k, t) = e^{j(\vec{k}.\vec{x}-\omega t)}\begin{pmatrix} \sin\frac{\theta}{2}\, e^{\frac{j}{2}(-\varphi+\psi)} \\ -\cos\frac{\theta}{2}\, e^{\frac{j}{2}(\varphi+\psi)} \end{pmatrix}, \\
\Psi_2(x_k, \theta_k, t) = e^{j(\vec{k}.\vec{x}-\omega t)}\begin{pmatrix} -\sin\frac{\theta}{2}\, e^{\frac{j}{2}(\varphi-\psi)} \\ \cos\frac{\theta}{2}\, e^{-\frac{j}{2}(\varphi+\psi)} \end{pmatrix}, \\
\Psi'_2(x_k, \theta_k, t) = e^{j(\vec{k}.\vec{x}-\omega t)}\begin{pmatrix} -\cos\frac{\theta}{2}\, e^{-\frac{j}{2}(\varphi+\psi)} \\ -\sin\frac{\theta}{2}\, e^{\frac{j}{2}(\varphi+\psi)} \end{pmatrix};
\end{array}\right.$$

caractérisées par un signe constant de l'angle ψ dans les exponentielles.

Ces quatre fonctions $\Psi(x_k, \theta_k, t)$ sont du type $\Psi(x_k, t)\,\Phi(\theta_k)$ où $\Psi(x_k, t)$ satisfait à l'équation de Schrödinger et où $\Phi(\theta_k)$ est un spineur à deux composantes, solution de l'équation

$$(12)\qquad (\sigma_k J_k - \chi_1)\,\Phi(\theta_k) = 0,$$

σ_k sont les trois matrices de Pauli et $\chi_1 = \hbar/2 \pm \sqrt{\chi^2 + \hbar^2/4}$.

D'une façon analogue, l'on déduirait les fonctions d'onde correspondant à la représentation $\mathcal{D}^1(\varphi, \theta, \psi)$, elles sont du type

$$(13)\qquad e^{i(\vec{k}.\vec{x}-\omega t)}\,A_i(\varphi, \theta, \psi) \qquad (i = 1, 2, 3),$$

où $A_i(\theta, \varphi, \psi)$ est un vecteur à trois dimensions, solution de

$$(14)\qquad J_k J_k - \chi^2)\,A_i(\varphi, \theta, \psi) = 0.$$

Les propriétés des spineurs $\Phi(\theta_k)$ et des vecteurs $A_i(\varphi, \theta, \psi)$ sont données dans une étude à paraître ultérieurement [3].

(*) Séance du 2 mai 1960.

[1] L. DE BROGLIE, P. HILLION et J. P. VIGIER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2255.

[2] *Voir* par exemple : E. P. WIGNER, *Group theory*, Academic Press.

[3] P. HILLION et J. P. VIGIER, *Ondes associées à une structure interne des particules* (à paraître aux *Annales de l'Institut Henri Poincaré*).

THERMODYNAMIQUE. — *Influence de la viscosité chimique et d'un transfert de chaleur sur la célérité du son et la vitesse au col d'un écoulement permanent.* Note de MM. **Max Serruys** et **Pierre Magot-Cuvrû**, présentée par M. Armand de Gramont.

La théorie classique de la propagation d'un petit ébranlement dans un fluide élastique conduit, pour la vitesse de cette propagation u, à l'expression générale d'Hugoniot :

(1) $$u^2 = \frac{dp}{d\rho}$$

(d'où l'on déduit habituellement la « vitesse du son » dans le milieu considéré en admettant que l'évolution du fluide au passage de l'onde est isentropique).

De même, pour un écoulement permanent s'effectuant dans une tuyère ou un canal de section Σ variable ou invariable, avec la vitesse W, la mécanique des fluides donne la relation de Barré de Saint-Venant :

$$d\left(\frac{W^2}{2}\right) = W\,dW = -\frac{dp}{d\rho} = W^2\frac{dW}{W},$$

tandis que l'équation de continuité correspondant à un débit-masse μ donne

$$\mu = \rho\Sigma W,$$

d'où

$$\frac{d\mu}{\mu} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{d\Sigma}{\Sigma} + \frac{dW}{W} = 0$$

donc, pour une section Σ constante,

$$\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{dW}{W} \quad \text{et} \quad W^2\frac{dW}{W} = -\frac{dp}{\rho}$$

donc

(2) $$W^2 = \frac{dp}{d\rho}.$$

Apparemment, la célérité du son u, la vitesse au col d'une tuyère W et la vitesse d'un fluide dans un canal de section constante, sont donc définies par la même formule, mais il est clair qu'en réalité la valeur de $dp/d\rho$ qui représente la compressibilité du fluide diffère suivant le phénomène envisagé, en fonction des caractéristiques thermodynamiques de l'évolution correspondante (c'est-à-dire suivant que cette évolution est adiabatique ou non, mécaniquement et chimiquement réversible, ou seulement mécaniquement réversible, ou irréversible).

D'une manière plus précise on peut, par application des deux premiers principes de la thermodynamique, mettre $dp/d\rho$ sous les formes suivantes où dQ est la chaleur reçue de l'extérieur :

(3) $$\frac{dp}{d\rho} = \frac{p}{\rho}\,\frac{dH + dQ}{dU + dQ}$$

ou, en posant $(dp/p)/(d\rho/\rho) = \Gamma$,

(4) $$\frac{dp}{d\rho} = \Gamma \frac{p}{\rho}.$$

On voit sur ces formules que :

1° si le fluide évolue réversiblement sans changement de composition chimique notable et si l'on désigne par γ le rapport des chaleurs spécifiques principales ordinaires dudit fluide, on retrouve la formule classique $dp/d\rho = \gamma\,(p/\rho)$;

2° si le fluide évolue isentropiquement avec modification de son équilibre chimique et si l'on désigne par $\bar{\gamma}$ le rapport des chaleurs spécifiques principales *apparentes*, on a

$$\frac{dp}{d\rho} = \bar{\gamma}\frac{p}{\rho} = \frac{p}{\rho}\frac{dH}{dU};$$

3° s'il y a transfert de chaleur ou irréversibilité, $dp/d\rho$ ne peut plus être calculé que par la formule (3) [ou par la formule (4) en donnant à Γ la valeur convenable].

De toute manière, il faut *exprimer* dH *et* dU *sous forme explicite.*

Nous avons montré, pour un système gazeux formé de $\mathfrak{M}$ moles composés de m_l molécules de symbole M_l et de a_k atomes de symbole A_k (l et k étant quelconques et la chaleur de formation d'une mole M_l à partir de ses atomes étant $Q^{T}_{pM_l}$) que dH pouvait s'écrire :

$$dH^{T}_{\mathfrak{M}} = \sum_{1}^{n} m_l\, dH_{M_l} + \sum_{1}^{p} a_k\, dH_{A_k} - \sum_{1}^{n} Q^{T}_{pM_l}\, dm_l \qquad (\text{avec } dU_{\mathfrak{M}} = dH_{\mathfrak{M}} - \mathfrak{M}R\, dT).$$

Nous avons montré aussi comment par le choix d'équations d'action de masse appropriées, il était possible de résoudre entièrement le système algébrique non homogène donnant la composition molaire à l'équilibre. Si l'on écrit alors les équations précédentes sous leur forme différentielle et qu'on y porte les compositions molaires obtenues antérieurement, il vient un nouveau système algébrique du premier degré qui donne immédiatement les variations de l'équilibre cherchées. Les compositions molaires et leurs variations ainsi obtenues sous forme *entière* portées en dH et dU donnent alors sous forme *explicite* la valeur de Γ cherchée.

Pour un gaz diatomique, l'hydrogène par exemple, la valeur de $\bar{\gamma}$ isentropique s'écrit s'il y a évolution et équilibre thermodynamiques :

$$\bar{\gamma}^{P.T.}_{\mathfrak{M}} = \frac{1}{1 - \dfrac{\left(1+\sqrt{\dfrac{1}{1+4K_pP}}\right)R}{\left\{\begin{array}{l}\left(1-\sqrt{\dfrac{1}{1+4K_pP}}\right)C^{T}_{pH_2} + 2\sqrt{\dfrac{1}{1+4K_pP}}\,C^{T}_{pH} \\ \qquad + \dfrac{1}{2R}\left(\dfrac{Q_{pH_2}}{T}\right)^2\sqrt{\dfrac{1}{1+4K_pP}}\left(1-\dfrac{1}{1+4K_pP}\right)\end{array}\right\}}}.$$

A 4 000° sous 5 atm on obtient $\bar{\gamma} = 1,041$.

Dans les mêmes conditions, mais s'il n'y a pas évolution thermodynamique, il suffit d'éliminer dans l'expression le dernier terme inférieur, on obtient dans ce cas $\gamma = 1,392$. Les célérités du son correspondantes sont donc dans le rapport de 1,15 à 1.

On voit, dans l'expression de Γ, que s'il n'y a pas pratiquement dissociation (donc pour K_{pH_2} tendant vers l'infini) celle-ci se ramène à

$$\gamma = \frac{C_{pH_2}}{C_{vH_2}}.$$

De toutes manières, on constate par ce qui précède, que les vitesses ou sections correspondant à la célérité du son et au col d'une détente en régime permanent coïncident, ou non, suivant que l'évolution du fluide au passage de petits ébranlements est de même nature (ou tout au moins correspond à la même compressibilité et au même Γ), que l'évolution du même fluide dans ladite détente, ou non. En particulier pour des écoulements adiabatiques et mécaniquement réversibles, la vitesse, et la section correspondant au col et la célérité du son ne coïncident que si la viscosité chimique se manifeste de la même manière dans les deux cas; *et ceci montre que la mesure de la vitesse du son dans un fluide en cours de détente peut constituer un moyen d'évaluer sa viscosité chimique.*

Bien entendu, et comme nous l'avions antérieurement mentionné, un apport externe de chaleur doit, d'après la formule (3), déplacer l'une par rapport à l'autre la section sonique et le col.

On n'oubliera pas que dans un écoulement permanent de section constante, c'est la vitesse locale W qui détermine $dp/d\rho$ (ou Γ) et non l'inverse.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Conditions pour obtenir des transistrons au germanium par double diffusion.* Note (*) de M. **René Deschamps**, présentée par M. Gaston Dupouy.

La construction de transistrons par double diffusion et leur utilisation en haute fréquence posent divers problèmes physiques. Nous étudierons ici l'opération par laquelle est produite la structure *npn*.

1. *Analyse d'une opération de diffusion.* — Considérons une impureté qui diffuse dans un semi-conducteur, le long d'une direction x, et soit D son coefficient de diffusion. La concentration de l'impuretée, C (x, t), est solution de l'équation de Fick :

$$(1) \qquad \frac{\partial C}{\partial t} = \operatorname{div}(D \operatorname{grad} C).$$

Si D est indépendant de x et de t, la solution de cette équation est

$$(2) \qquad C = \int_0^\infty [g(k)\cos kx + h(k)\sin kx]\exp(-k^2 Dt)\,dk.$$

Les fonctions $g(k)$ et $h(k)$ de cette formule peuvent se déduire de la connaissance de la distribution de l'impureté au temps $t = 0$. Soit $C(x, 0) = f(x)$ cette distribution

$$(3) \qquad C = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x') \exp\left[-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right] dx'.$$

Cette solution est valable pour un semi-conducteur infini. S'il s'agit d'une plaquette d'épaisseur h, nous pouvons nous ramener au cas d'un corps infini par la « méthode des images » [1] qui permet de respecter les conditions aux limites. Ces dernières sont, pour une diffusion à concentration superficielle constante

$$C = C_0 \quad \text{pour} \quad 0 < x < h \quad \text{et} \quad t = 0;$$
$$C = C_s \quad \text{pour} \quad x = 0, \quad x = h \quad \text{et} \quad t > 0$$

et nous prendrons, comme fonction $f(x)$, une fonction en créneaux

$$f(x) = C_s + (C_s - C_0) \quad \text{pour} \quad (2n-1)h < x < 2nh,$$
$$f(x) = C_s - (C_s - C_0) \quad \text{pour} \quad 2nh < x < (2n+1)h.$$

La formule (3) devient alors, Θ désignant la fonction erreur

$$(4) \qquad C = C_s + (C_s - C_0) \sum_{-\infty}^{+\infty} (-1)^n \Theta\left(\frac{nh - x}{2\sqrt{Dt}}\right).$$

On constate donc que, si h est fini, la solution valable pour $h\infty$:

$$(5) \qquad C = C_s - (C_s - C_0)\,\Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

doit être corrigée d'une quantité Δ. En première approximation

$$\Delta = (C_s - C_0)\left[\Theta\left(\frac{h-x}{2\sqrt{Dt}}\right) - \Theta\left(\frac{h+x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]. \tag{6}$$

Pour des plaquettes d'épaisseur $h \simeq 1$ mm, Δ est négligeable.

2. *Étude de la diffusion-évaporation.* — Considérons un semi-conducteur contenant une impureté de concentration C_0 et chauffé sous vide. L'évaporation de l'impureté entretient un gradient superficiel de concentration et s'accompagne de la diffusion d'impuretés plus profondes vers la surface. La quantité évaporée est proportionnelle à la concentration superficielle; soit K la constante de proportionnalité. Les conditions aux limites, pour une géométrie semi-infinie, sont les suivantes :

$$\left\{\begin{array}{ll} C(\infty, t) = C_0; & C(x, 0) = C_0, \\ KC - D\dfrac{\partial C}{\partial x} = 0 & \text{pour } x = 0. \end{array}\right. \tag{7}$$

La solution de l'équation de Fick est alors [2] :

$$\frac{C}{C_0} = \Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \left(\exp\frac{xK + K^2 t}{D}\right)\left[1 - \Theta\left(K\sqrt{\frac{t}{D}} + \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]. \tag{8}$$

Si le semi-conducteur contenait initialement des accepteurs et des donneurs, de concentration respective C_{0D} et C_{0A} ($C_{0D} > C_{0A}$), une jonction sera obtenue par diffusion-évaporation si

$$D_D K_A^2 < D_A K_D^2. \tag{9}$$

3. *Conditions pour obtenir une structure npn par double diffusion.* — Nous appelons double diffusion l'opération consistant à faire diffuser deux impuretés, soit simultanément, soit successivement.

L'indice 1 désignera l'impureté dominante dans le semi-conducteur avant diffusion; nous supposerons que c'est un donneur. Les indices 2 et 3 désigneront les deux impuretés ajoutées : 2 est un accepteur et 3 un donneur.

Pour une double diffusion simultanée, on obtient deux jonctions si

$$C_{s3} > C_{s2}; \qquad D_3 < D_2. \tag{10}$$

Dans le germanium, ces conditions ne sont pas remplies, et l'on est amené à faire deux diffusions successives. Les conditions pour obtenir deux jonctions sont alors

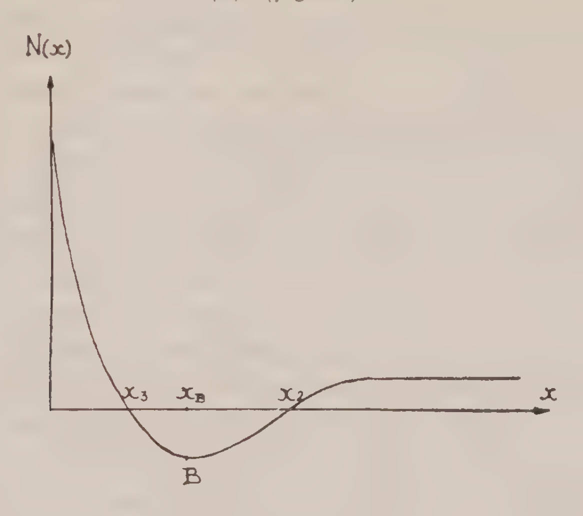
$$C_{s3} > C_{s2}; \qquad D_3 t_3 < D_2 t_2 \tag{11}$$

t_3, temps de diffusion du donneur (2e diffusion);
t_2, temps total de diffusion de l'accepteur (1re + 2e diffusion).

Une autre possibilité pour obtenir deux jonctions dans le germanium est de faire une diffusion-évaporation suivie d'une diffusion de donneur; l'inégalité (9) étant automatiquement satisfaite pour le germanium, il

suffira de réaliser la diffusion du donneur de façon telle que sa concentration superficielle soit supérieure à C_{0A} et que sa profondeur de pénétration soit inférieure à la profondeur de la première jonction.

4. *Paramètres de la structure npn obtenue par double diffusion.* — Dans ces conditions, la double diffusion conduit à une concentration de porteurs de charge non compensés $N(x)$ (*figure*). Nous avons calculé de façon



approchée les profondeurs des jonctions, x_3 et x_2, et les coordonnées du point B, x_B et N_B. Les formules sont très similaires pour la double diffusion et la diffusion-évaporation suivie de diffusion. Dans le premier cas par exemple, elles s'écrivent, en posant $\sqrt{Dt} = \lambda$:

$$x_3^2 = \frac{4\lambda_3^2\lambda_2^2}{\lambda_2^2 - \lambda_3^2} \operatorname{Log} \frac{C_{s3}\lambda_3}{C_{s2}\lambda_2}; \qquad x_B^2 = \frac{4\lambda_3^2\lambda_2^2}{\lambda_2^2 - \lambda_3^2} \operatorname{Log} \frac{C_{s3}\lambda_2}{C_{s2}\lambda_3};$$

$$N_B^2 = \frac{C_{s2}C_{s3}}{\pi} \left(\frac{\lambda_2^2 - \lambda_3^2}{\lambda_2\lambda_3}\right)^3 \left(\frac{C_{s2}\lambda_3}{C_{s3}\lambda_2}\right)^{\frac{\lambda_2^2+\lambda_3^2}{\lambda_2^2-\lambda_3^2}} \left(\operatorname{Log} \frac{C_{s3}\lambda_2}{C_{s2}\lambda_3}\right)^{1}.$$

La mise en œuvre de la double diffusion et les propriétés des transistrons obtenus par cette méthode seront décrites ultérieurement.

(*) Séance du 25 avril 1960.

(1) W. Jost, *Diffusion in solids, liquids, gases*, Acad. Press, 1952.
(2) K. Lehovec, K. Schoem et R. Zuleeg, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 420.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du solide, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Image de télévision lente transmise sur une liaison téléphonique ou radiotéléphonique.* Note (*) de MM. **André Cazalas** et **Bernard Picot**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

On sait que le signal des images de télévision radiodiffusées occupe une bande de fréquence dont la largeur dépend du nombre de lignes de balayage et de la netteté de l'image qu'on désire obtenir. Actuellement cette largeur de bande varie de 3 à 10 MHz et ne peut être transmise sur les liaisons téléphoniques ou radiotéléphoniques d'usage courant.

Différents systèmes ont été proposés pour réduire la redondance du signal et, par conséquent, la largeur de bande : modulation codée, balayage à vitesse variable, signal différentiel, etc. mais pour des raisons de simplicité, on est conduit à conserver les balayages classiques à lignes parallèles et à vitesse constante. Dans ces conditions, la réduction de la largeur de bande s'obtient simplement en réduisant les vitesses de balayages.

Si l'on considère d'autre part les distorsions d'amplitude et de temps de propagation de groupe, la largeur de bande utilisable des circuits téléphoniques en service est voisine de 1000 Hz. A partir de ce nombre et des hypothèses précédentes on détermine la durée minimale de transmission d'une image : environ 100 s, pour une netteté correspondant à une décomposition de l'image en 200 000 éléments, soit 400 lignes et 500 points par ligne.

Il est bien évident que pour des temps aussi longs les balayages à lignes ou à points intercalés ne peuvent être pris en considération.

En admettant que l'image analysée ait une surface de 1 cm^2 et reçoive un éclairement de 10 lx le flux élémentaire est de 5.10^{-9} lm, de sorte qu'un système d'analyse sans accumulation, dont l'ancêtre est le disque de Nipkow, fournirait un courant de 5.10^{-13} A en utilisant une cellule de 100 μA/lm. Quoique nous ayons réalisé des amplificateurs stables alimentés par le secteur ayant ces performances, nous avons préféré un tube d'analyse à accumulation à cible photoconductrice.

En admettant que le condensateur constitué par la cible soit déchargé par le courant de faisceau pendant la durée d'exploration de l'image, on voit que le courant de sortie est inversement proportionnel à cette durée, de sorte que le courant issu de la plaque-signal serait environ 2 500 fois plus faible que dans les systèmes de télévision classiques.

L'augmentation de la résistance de charge permettrait de compenser partiellement cette difficulté, mais la résistance d'obscurité de la photocathode est insuffisante pour fournir un relief de potentiel utilisable par les méthodes habituelles.

Cette difficulté n'a pu être surmontée que grâce à l'emploi du procédé de modulation du faisceau dû à R. Barthelemy et employé dans les tubes

analyseurs à électrons lents qu'il a contribué à perfectionner sous le nom d'isoscope. Le signal de sortie a la forme d'une fréquence porteuse modulée par le signal d'image et son amplification est beaucoup plus facile. Le signal de télévision est finalement obtenu après amplification, écrêtage et détection. Il est transmis par modulation d'amplitude d'une porteuse avec une atténuation de la bande latérale supérieure.

Les signaux de synchronisation sont constitués par de courtes émissions d'une fréquence nettement différente de celle transportant le signal de télévision par exemple 1000 Hz au lieu de 1700. Un filtre très simple permet ainsi d'obtenir avec une sécurité excellente la synchronisation du récepteur.

L'analyse du spectre des fréquences transmises montre que la puissance est concentrée au voisinage des fréquences porteuses. Elles ont été choisies en dehors de la bande qui, sur les circuits téléphoniques, est réservée à des signaux d'exploitation.

La reconstitution de l'image dans le récepteur pose aussi des problèmes dus principalement à l'intervalle de temps relativement long qui sépare deux images successives.

En utilisant un tube cathodique on constate que la phosphorescence des écrans luminescents actuels est insuffisante et que leur faible luminance exigerait une observation dans l'obscurité totale. Nous avons préféré utiliser un écran simplement constitué par du chlorure de potassium qui se colore en violet pourpre sous l'action du bombardement électronique suivant le phénomène découvert par Goldstein (1) puis étudié par l'École de Pohl (2) et de nombreux autres auteurs. L'effacement est obtenu par chauffage de la feuille de mica supportant l'écran; on utilise pour cela l'effet Joule produit dans une couche conductrice transparente formée sur le mica.

Un récepteur du genre fac-similé muni de papier électrosensible nous a aussi donné de bons résultats.

Dans les cas spéciaux où la simplicité du récepteur n'est pas essentielle, on pourrait utiliser un tube à accumulation d'image (3), ou un transformateur de standard (4), (5). Dans ce cas, l'image est produite sur un récepteur de télévision construit pour recevoir les émissions radiodiffusées.

(*) Séance du 2 mai 1960.
(1) Goldstein, *Z. Instrumentenkunde*, 16, 1896, p. 211.
(2) Pohl, *Physik Z.*, 39, 1938, p. 36.
(3) Cazalas, Brevet français n° 1.007.587 du 4 janvier 1950.
(4) Cazalas, *Congrès international de Télévision*, Milan, septembre 1949.
(5) Cazalas, *Onde électrique*, 21, avril 1951, p. 178.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur le comportement d'un amplificateur à transistor non linéaire au voisinage de sa limite de stabilité.* Note (*) de M. **Igor Gumowski**, transmise par M. Charles Camichel.

On montre qu'une équation différentielle-fonctionnelle homogène d'ordre 1 peut admettre une solution périodique. Les conditions d'existence de cette solution périodique permettent d'établir la limite de stabilité de l'amplificateur.

Dans les amplificateurs à transistors fonctionnant à un taux de réaction élevé apparaît un effet non linéaire [1], qui a été attribué à une variation du temps de transit des porteurs du courant avec le niveau du signal [2]. Dans ces conditions l'amplificateur est décrit par une équation de la forme

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} &T_0 u'(t) = -u(t) - kH u(t-f) + V_e(t) + T_0 V'_e(t), \qquad u(0) = h, \\ &f(u) = r_0 + r_1 u(t) + r_2 u^2(t) \quad \ldots \end{aligned}\right.$$

où k est le gain statique de l'amplificateur sans réaction, f_0 sa fréquence de coupure à -3 dB, $2\pi f_0 T_0 = 1$, kH le gain en boucle ouverte, V_e le signal d'entrée, $u = V_e - HV_s$ l'erreur, V_s le signal de sortie et r_0, r_1, ... des constantes.

Limitons-nous à l'étude de (1) lorsque $r_i = 0$, $i > 2$ et V_e un échelon de hauteur h. Posant $v(t) = u(t) - c$, $T_0\alpha = -1$, $T_0\beta = -kH$, $(\alpha+\beta)c = \alpha h$, $(\alpha+\beta)a_0 = \beta h$, $c_0 = r_0 + r_1 c + r_2 c^2$, $c_1 = r_1 + 2r_2 c$, $c_2 = r_2$, l'équation (1) se réduit à

$$(2)\qquad \left\{\begin{aligned} &v'(t) = \alpha v(t) + \beta v(t-f), \qquad v(0) = a_0, \\ &f(v) = c_0 + c_1 v(t) + c_2 v^2(t). \end{aligned}\right.$$

Examinons maintenant dans quel cas (2) admet une solution périodique, et déterminons la forme des solutions de (2) au voisinage de cette solution périodique. La solution générale de (2) n'étant pas exprimable explicitement par des fonctions déjà tabulées, il faut chercher la solution périodique par une méthode numérique ou par une méthode approchée. Adoptons la seconde possibilité et ne considérons que les solutions *analytiques*.

Dans ce cas l'équation (2) peut être considérée comme essentiellement d'ordre 2, et l'on aura une bonne représentation des propriétés de $v(t)$ en posant

$$(3)\qquad v(t-f) = v(t) - f(v)\,v'(t) + \frac{1}{2} f^2(v)\,v''(t) + O\left(\frac{1}{6}c_0^3\right).$$

Substituant (3) dans (2) on obtient l'équation approchée

$$(2\,a)\qquad \frac{d^2v}{dt^2} - 2\,\frac{1+\beta f}{\beta f^2}\,\frac{dv}{dt} + 2\,\frac{\alpha+\beta}{\beta f^2}\,v = 0,$$

qui peut s'étudier par les méthodes de la Mécanique non linéaire. En effet, le seul point singulier de $(2\,a)$ dans le plan de phase (v', v) est l'origine.

L'équation caractéristique de l'approximation linéaire de (2 a) étant

$$\beta c_0^2 \lambda^2 - 2(1+\beta c_0)\lambda + 2(\alpha+\beta) = 0,$$

ce point singulier est un foyer stable lorsque $-1 < \beta c_0 < 0$ et $(1+\beta c_0)^2 - 2\beta c_0^2(\alpha+\beta) < 0$, et instable lorsque $\beta c_0 < -1$.

Posant $\beta c_0^2 \omega^2 = 2(\alpha+\beta)$, $\beta c_0^2 \mu = 1 + \beta c_0$, (2 a) se ramène à

$$(2b) \qquad \frac{d^2 v}{dt^2} + \omega^2 v = 2\mu \left[\frac{c_0^2}{f^2} \frac{1+\beta f}{1+\beta c_0} \frac{dv}{dt} - \left(\frac{c_0^2}{f^2} - 1 \right) \frac{\alpha+\beta}{1+\beta c_0} v \right],$$

où μ est un petit paramètre. Il est connu que pour $|\mu t| < 1$ les solutions voisines de la solution périodique de (2 b) peuvent s'exprimer sous forme d'un développement asymptotique en μ, avec une erreur de l'ordre de μ^m [3]. Sauf dans les cas très exceptionnels, déjà pour $m = 1$ les solutions approchées de (2 b) possèdent le même caractère que la solution exacte. Se limitant donc à $m = 1$ on peut écrire

$$(4) \quad \begin{cases} v(t) = a(t)\cos\psi(t), \qquad a'(t) = 2\mu A(a), \qquad \psi'(t) = \omega + 2\mu B(a), \\ A(a) = \dfrac{1}{2\pi\omega} \displaystyle\int_0^{2\pi} \left[a\omega \sin\psi \frac{1+\beta f}{1+\beta c_0} \frac{c_0^2}{f^2} + a\cos\psi \frac{\alpha+\beta}{1+\beta c_0} \left(\frac{c_0^2}{f^2} - 1 \right) \right] \sin\psi \, d\psi, \\ B(a) = \dfrac{1}{2\pi\omega} \displaystyle\int_0^{2\pi} \left[\omega \sin\psi \frac{1+\beta f}{1+\beta c_0} \frac{c_0^2}{f^2} + \cos\psi \frac{\alpha+\beta}{1+\beta c_0} \left(\frac{c_0^2}{f^2} - 1 \right) \right] \cos\psi \, d\psi. \end{cases}$$

Or, A (a) et B (a) peuvent s'exprimer sous forme finie. Tenant compte de l'orthogonalité et de la symétrie, on a

$$(5) \quad \begin{cases} 2\mu A = \dfrac{a}{\beta\pi} \displaystyle\int_{-\pi}^{+\pi} \frac{\sin^2\psi \, d\psi}{(c_0 + c_1 a \cos\psi + c_2 a^2 \cos^2\psi)^2} + \frac{a}{\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{\sin^2\psi \, d\psi}{c_0 + c_1 a \cos\psi + c_2 a^2 \cos^2\psi}, \\ 2\mu B = -\dfrac{1}{2}\omega + \dfrac{\omega c_0^2}{2\pi} \displaystyle\int_{-\pi}^{+\pi} \frac{\cos^2\psi \, d\psi}{(c_0 + c_1 a \cos\psi + c_2 a^2 \cos^2\psi)^2}. \end{cases}$$

D'autre part, utilisant pour $m^2 - 4kn < 0$ les relations

$$(6) \quad \begin{cases} F(k, m, n) = \dfrac{1}{2\pi} \displaystyle\int_{-\pi}^{+\pi} \frac{d\psi}{k\cos^2\psi + m\cos\psi + n} = \frac{1}{k-m+n} \frac{1+q}{q\sqrt{2(p+q)}}, \\ \qquad q^2 = \dfrac{k+m+n}{k-m+n}, \\ G(k, m, n) = \dfrac{1}{2\pi} \displaystyle\int_{-\pi}^{+\pi} \frac{\sin^2\psi \, d\psi}{k\cos^2\psi + m\cos\psi + n} \\ \qquad = \dfrac{1}{(k-m+n)(1-2p+q^2)} \left(\dfrac{1+q}{\sqrt{2(p+q)}} - 1 \right), \qquad p = \dfrac{n-k}{k-m+n}, \end{cases}$$

on obtient les équations à variables séparées :

$$(7) \quad \begin{cases} a'(t) = 2aG(c_2 a^2, c_1 a, c_0) - \dfrac{2a}{\beta} G'_n(c_2 a^2, c_1 a, c_0), \\ \psi'(t) = \dfrac{1}{2}\omega - \omega c_0^2 F'_k(c_2 a^2, c_1 a, c_0). \end{cases}$$

Il est connu ([3]) que les amplitudes des solutions périodiques de (2 b) sont données par les racines a_i non nulles de $A(a) = 0$, la stabilité de la solution correspondante étant déterminée par le signe de $A'(a_i)$. Lorsque $(1 + \beta c_0) A'(a_i) < 0$ la solution d'amplitude a_i est stable.

Pour $|a(t)|$ petit il est préférable de développer $A(a)$ et $B(a)$ en série :

$$a'(t) = \frac{a}{\beta c_0^2}\left[1 + \beta c_0 + \frac{1}{4}\left(\frac{\beta c_0 + 3}{c_0^2} - \frac{\beta c_0 + 2}{c_0} c_2\right) a^2 + \frac{1}{8}\left(\frac{\beta c_0 + 3}{c_0^2} c_2^2 - \frac{3\beta c_0 + 12}{c_0^3} c_1^2 c_2 + \frac{5c_0 + 3c_1^2}{c_0^2} c_1^2\right) a^4 + \ldots\right].$$

$$\psi'(t) = \omega\left[1 + \frac{5}{8c_0^2}(3c_1^2 - 2c_0c_2) a^2 + \frac{5}{16c_0^3}(5c_0c_1^2 - 3c_0c_2^2 - 12c_1^2c_2) a^4 + \ldots\right].$$

Si $-1 \leqq 1 + \beta c_0 < 0$, (7) admet une solution périodique stable avec l'amplitude

$$a_1 \approx 2c_0 \sqrt{-\frac{(1 + \beta c_0)}{c_1^2(3 + \beta c_0) + c_0c_2(2 + \beta c_0)}}.$$

(*) Séance du 2 mai 1960.

([1]) Gumowski, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2514.

([2]) Gumowski, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 822.

([3]) Bogoljubov et Mitropolsky, *Méthodes asymptotiques dans la théorie des vibrations non linéaires*, Moscou, 1958.

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *De l'utilisation d'une diode à gaz à cathode chaude pour établir une interruption rapide et brève de la propagation d'ondes radioélectriques hyperfréquence.* Note de M. **Marcel Laporte**, présentée par M. Francis Perrin.

On expose les raisons qui ont conduit à proposer l'emploi d'une diode à gaz à cathode chaude comme plus avantageux que celui des diodes usuelles à électrodes froides.

Pour interrompre rapidement la propagation d'ondes hyperfréquence, il est connu d'employer des tubes à électrodes froides dont le gaz est ionisé (rendu conducteur), par le champ haute fréquence.

De tels tubes, dits T. R., sont en particulier utilisés dans les appareillages radar. Pour cette importante application, il est souhaitable :

1° que leur amorçage se déclenche avec un retard aussi faible que possible sur le début de l'émission de chaque train d'ondes afin d'éviter qu'avant ce déclenchement un apport trop grand d'énergie atteigne et détériore un récepteur sensible;

2° que le temps d'établissement de la décharge pendant lequel (l'interruption de la propagation étant incomplète), de l'énergie H. F. parvient au récepteur, soit aussi court que possible;

3° que la conductibilité électrique du T. R. disparaisse aussi rapidement que possible dès la fin de l'émission de façon que le récepteur reçoive intégralement l'énergie d'un signal radar faible, provenant d'un écho sur un obstacle rapproché.

Il nous a paru qu'on pouvait espérer obtenir avec une diode à gaz à cathode chaude, dans des conditions convenables d'emploi, des performances meilleures à ces différents points de vue qu'avec les diodes à électrodes froides.

Amorçage à moindre puissance. Retard moyen à l'amorçage diminué. — On sait que si l'on augmente progressivement la tension entre les électrodes d'une diode à cathode chaude, le courant thermoélectronique qui la traverse passe brusquement d'une valeur très faible, par exemple quelques centaines de microampères, à sa valeur de saturation, par exemple quelques ampères, dès qu'on atteint le potentiel d'ionisation du gaz, soit seulement 21,5 V si la diode contient du néon.

Cette augmentation résulte de ce que la formation d'ions positifs « même en petit nombre » suffit, en raison de leur faible mobilité, à neutraliser la charge spatiale cathodique qui annulait presque complètement, sous basse tension, l'émission thermoélectronique.

Il y a donc lieu d'espérer qu'en appliquant « en permanence » à une diode à cathode chaude une tension anodique très légèrement inférieure au potentiel d'ionisation du gaz, la superposition d'un champ H. F., même

s'il est de faible amplitude, donc de puissance faible, suffise à provoquer presque instantanément l'allumage de la diode et l'établissement d'une conductibilité électronique d'autant plus élevée que la cathode, du fait de sa température et de sa surface, sera susceptible de fournir un courant thermoélectronique de saturation de plus grande intensité.

D'autre part, le retard moyen à l'allumage ne peut être que diminué par la libération d'électrons-germes au voisinage de la cathode, point de départ le plus favorable pour l'ionisation du gaz le long de leurs parcours vers l'anode.

Diminution du temps de désionisation. — Les tubes T. R. à électrodes froides conservent un certain temps après le passage d'un train d'ondes à l'émission une conductibilité qui empêche de recevoir des signaux faibles. Cette conductibilité est attribuée aux électrons et aux ions subsistants dans le gaz.

Différents procédés sont employés pour accélérer leur disparition par recombinaison.

L'emploi d'une diode à cathode chaude se présente favorablement si l'on choisit la pression du gaz de façon que son ionisation par le champ H. F. demeure faible, la conductibilité de la diode étant assurée presque entièrement par le courant thermoélectronique de saturation, dont l'établissement n'exige que le nombre d'ions positifs nécessaires à la neutralisation de la charge spatiale cathodique.

En outre, l'application permanente à la diode d'une tension continue, un peu inférieure au potentiel d'ionisation du gaz, ne peut manquer d'entraîner vers les électrodes les électrons et les ions positifs, assurant la suppression de la conductibilité du tube suivant un mécanisme plus rapide que celui de la recombinaison.

En résumé : il nous est apparu comme devant se montrer avantageux, pour obtenir l'interruption rapide et brève d'une propagation d'ondes radioélectriques hyperfréquence, d'utiliser :

Une diode à gaz rare, à cathode chaude de grand pouvoir d'émission thermoélectronique à laquelle est appliquée en permanence une tension anodique légèrement inférieure au potentiel d'ionisation du gaz.

Ajoutons que, parmi les gaz rares, l'emploi de l'hélium paraît devoir être préconisé : ses ions positifs ont la plus grande mobilité en raison de leur plus faible masse, son potentiel d'ionisation est le plus élevé, ce qui permet l'application d'une tension anodique plus grande ; ces deux circonstances sont favorables à l'entraînement rapide des ions, donc à la diminution du temps de désionisation.

Il a été indiqué qu'il paraissait convenable de limiter l'ionisation du gaz à celle qui est suffisante pour obtenir le courant de saturation de la cathode. Cette condition sera réalisée si l'on choisit la pression la plus élevée du domaine de pressions permettant un allumage sûr pour la puissance radioélectrique d'emploi à l'émission.

M. Jean Godart a bien voulu se charger de l'étude expérimentale de ce projet.

OPTIQUE. — *Sur le régime lumineux dans un milieu diffusant éclairé par une source ponctuelle.* Note de M[lle] **Jacqueline Lenoble**, présentée par M. Francis Perrin.

On applique la méthode de développement en série d'harmoniques sphériques à l'étude de la luminance dans un milieu diffusant infini et homogène éclairé par une source ponctuelle isotrope. Partant de la solution correspondant au problème, à symétrie sphérique et sans source, du transport des neutrons, on donne une expression très simple de la luminance pour le problème considéré.

Le problème de la pénétration et de la répartition de la lumière dans les milieux fortement diffusants, comme le brouillard et la mer, a surtout été étudié jusqu'ici dans le cas d'une couche plane infinie recevant l'éclairement solaire uniforme sur toute sa surface supérieure; mais un cas qui présente un grand intérêt pratique est celui de l'éclairage du milieu diffusant par une lampe placée dans ce milieu, cas qui revêt une forme mathématique plus complexe.

Nous considérerons ici le cas relativement simple d'une source ponctuelle O émettant d'une façon isotrope le flux total $4\pi\Phi$, placée dans une ampoule sphérique et entourée par un milieu diffusant homogène et infiniment étendu dans toutes les directions. Le milieu diffusant est caractérisé par le coefficient d'absorption totale K, le coefficient d'absorption apparente par diffusion ϖ_0 K ($\varpi_0 \leq 1$) et la fonction de phase (ou indicatrice de diffusion), que nous supposons développée en série de polynomes de Legendre :

$$\text{(1)} \qquad \mathrm{P}\left(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}'\right) = \sum_{m=0}^{\mathrm{M}} (2m+1)\, b_m \mathrm{P}_m\left[\cos\left(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}'\right)\right].$$

Le problème présente évidemment une symétrie sphérique de centre O et nous caractériserons un point M par sa distance optique au centre $\tau = \mathrm{K}.\overline{\mathrm{OM}}$; τ_s est le rayon optique de l'ampoule; une direction $\vec{\Omega}$ au point M sera repérée par l'angle θ avec $\overrightarrow{\mathrm{OM}}$, ou mieux par $\mu = \cos\theta$.

La luminance $\mathrm{I}(\tau; \mu)$ en M du rayonnement se propageant dans la direction μ peut être développée en série de polynomes de Legendre :

$$\text{(2)} \qquad \mathrm{I}(\tau; \mu) = \frac{1}{4\pi} \sum_{n=0}^{\mathrm{N}} (2n+1)\, \mathrm{A}_n(\tau)\, \mathrm{P}_n(\mu);$$

en utilisant les relations de récurrence et la propriété d'orthogonalité des polynomes de Legendre, on peut remplacer l'équation de transfert qui régit $\mathrm{I}(\tau; \mu)$ par le système d'équations

$$\text{(3)} \qquad (n+1)\left[\frac{d\mathrm{A}_{n+1}(\tau)}{d\tau} + \frac{n+2}{\tau}\mathrm{A}_{n+1}(\tau)\right] + n\left[\frac{d\mathrm{A}_{n-1}(\tau)}{d\tau} - \frac{n-1}{\tau}\mathrm{A}_{n-1}(\tau)\right] + (2n+1)\, h_n \mathrm{A}_n(\tau) = \mathrm{F}(2n+1)\, b_n \tau^{-2} e^{-\tau},$$

où $n = 0, 1, 2, \ldots, N$; on a posé

(4) $$h_n = 1 - \varpi_0 b_n \qquad \text{et} \qquad F = \varpi_0 K^2 \Phi e^{\tau}{}_s.$$

Le système correspondant sans deuxième membre a été étudié, à propos du problème de transport des neutrons, par Davison [1]; il a montré que ce système admet des solutions de la forme $g_n(\nu_i)\,\tau^{-1/2} K_{n+1/2}(-\nu_i \tau)$, où $K_{n+1/2}$ est la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce et les $g_n(\nu_i)$ sont des fonctions définies par la relation de récurrence

(5) $$(n+1)\,g_{n+1}(\nu) + n g_{n-1}(\nu) + (2n+1)\,h_n \nu^{-1} g_n(\nu) = 0,$$

où g_0 arbitraire est pris égal à 1; on montre facilement que les valeurs ν_i qui rendent compatibles le système de $(N+1)$ équations définissant les g_n sont les racines de $g_{N+1}(\nu) = 0$. Davison a montré que les approximations d'ordre N impair sont les plus avantageuses et nous nous limiterons également à ce cas. On a alors dans le problème qui nous intéresse $(N+1)$ racines telles que $\nu_{-i} = -\nu_i$, dont une seule ν_1 est inférieure (ou égale) en valeur absolue à 1.

La solution du système (3) peut s'obtenir à partir de ceci par la méthode classique de variation des constantes et s'écrire

(6) $$A_n(\tau) = \sum_{i=1}^{N+1} C_i(\tau)\, g_n(\nu_i)\, \tau^{-1/2} K_{n+1/2}(-\nu_i \tau),$$

où les dérivées des fonctions $C_i(\tau)$ sont définies par le système de $(N+1)$ équations à $(N+1)$ inconnues :

(7) $$\sum \frac{dC_i(\tau)}{d\tau}\left[(n+1)\,g_{n+1}(\nu_i)\,\tau^{-\frac{1}{2}} K_{n+\frac{3}{2}}(-\nu_i\tau) + n g_{n-1}(\nu_i)\,\tau^{-\frac{1}{2}} K_{n-\frac{1}{2}}(-\nu_i\tau)\right] = F(2n+1)\,b_n \tau,$$

où $n = 0, 1, 2, \ldots, N$.

Le déterminant du système (7) peut s'écrire, après quelques combinaisons deux à deux des lignes paires et impaires et en tenant compte de l'expression

(8) $$K_{n+\frac{1}{2}}(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}}\, e^{-z} \varphi_n(z),$$

(9) $$\Delta = (-1)^{\frac{N+1}{4}} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{N+1}{2}} \frac{3^2 . 5^2 . \ldots . N^2}{\prod \nu_i}\, \tau^{-(N+1)}\, \Delta',$$

où Δ' a pour terme général $g_n(\nu_i)\, \varphi_n(-\nu_i \tau)$.

Les $\varphi_n(z)$ sont des polynomes de degré n en $1/z$ satisfaisant la relation de récurrence

(10) $$\varphi_{n+1}(z) = \varphi_{n-1}(z) + (2n+1)\, z^{-1} \varphi_n(z).$$

En utilisant cette relation et la relation de récurrence des g_n, et en combinant à nouveau les lignes du déterminant on trouve que Δ' se réduit à

$$(11)\qquad \Delta' = (-2)^{\frac{N+1}{2}} \begin{vmatrix} g_0(\nu_1) & 0 & \dots \\ 0 & g_1(\nu_1) & \dots \\ g_2(\nu_1) & 0 & \dots \\ \dots\dots & . & \dots \\ g_{N-1}(\nu_1) & 0 & \dots \\ 0 & g_N(\nu_1) & \dots \end{vmatrix},$$

c'est-à-dire une constante facile à évaluer.

Le système (7) admet donc toujours des solutions données par la formule de Cramer $dC_i/d\tau = \Delta_i/\Delta$ pour $i = 0, 1, 2, \ldots, N$. En faisant subir au déterminant Δ_i les mêmes transformations qu'à Δ on trouve que

$$(12)\qquad \Delta_i = F(-1)^{\frac{N+3}{4}}\left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{N-1}{2}}\sqrt{\frac{2}{\pi\nu_i}}\,\frac{3^2.5^2\ldots N^2}{\prod\limits_{j}\nu_j}\,\tau^{-(N+2)}\,e^{-\tau(1+\nu_i)}\,\Delta'_i,$$

où Δ'_i se déduit de (11) en remplaçant le facteur $(-2)^{(N+1)/2}$ par $(-2)^{(N-1)/2}$ et les colonnes (i) et $(-i)$ respectivement par

$$(13)\qquad (\Pi_0^0,\ \Pi_1^N,\ \Pi_2^{N-1},\ \Pi_3^N,\ \ldots,\ \Pi_N^N)\quad \text{et}\quad (g_0(-\nu_i),\ g_1(-\nu_i),\ g_2(-\nu_i),\ g_3(-\nu_i),\ \ldots,\ g_N(-\nu_i)).$$

Les Π_n^m sont des polynomes en $1/\tau$ de degré m dont les coefficients sont des combinaisons des b_n faciles à trouver. On obtient finalement

$$(14)\qquad \frac{dC_i(\tau)}{d\tau} = F\sqrt{\frac{\pi(-\nu_i)}{2}}\,\frac{e^{-\tau(1+\nu_i)}}{\tau}\,\frac{\Delta'_i}{\Delta_i} = F\sqrt{\frac{\pi(-\nu_i)}{2}}\,e^{-\tau(1+\nu_i)}\sum_{h=1}^{N+1}\frac{(-\alpha_i^h)}{\tau^h},$$

dont l'intégration immédiate donne

$$(15)\qquad C_i(\tau) = F\sqrt{\frac{\pi(-\nu_i)}{2}}\left\{\sum_{h=1}^{N+1}\alpha_i^h\,\frac{E_h[\tau(1+\nu_i)]}{\tau^{h-1}} + D_i\right\},$$

où $E_n(x)$ est la fonction exponentielle intégrale définie par

$$(16)\qquad E_n(x) = x^{n-1}\int_x^\infty \frac{e^u}{u^n}\,du \qquad \text{pour } x \text{ quelconque.}$$

Les D_i sont des constantes d'intégration déterminées par les conditions aux limites : conditions au niveau de la source $(\tau = \tau_s)$ et conditions à l'infini.

(1) B. Davison, *Neutron Transport Theory*, Oxford, Clarendon Press, 1958.

où $n = 0, 1, 2, \ldots, N$; on a posé

(4) $$h_n = 1 - \varpi_0 b_n \qquad \text{et} \qquad F = \varpi_0 K^2 \Phi e^{\tau}_{s}.$$

Le système correspondant sans deuxième membre a été étudié, à propos du problème de transport des neutrons, par Davison [1]; il a montré que ce système admet des solutions de la forme $g_n(\nu_i)\,\tau^{-1/2}K_{n+1/2}(-\nu_i\tau)$, où $K_{n+1/2}$ est la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce et les $g_n(\nu_i)$ sont des fonctions définies par la relation de récurrence

(5) $$(n+1)g_{n+1}(\nu) + n g_{n-1}(\nu) + (2n+1)h_n \nu^{-1} g_n(\nu) = 0,$$

où g_0 arbitraire est pris égal à 1; on montre facilement que les valeurs ν_i qui rendent compatibles le système de $(N+1)$ équations définissant les g_n sont les racines de $g_{N+1}(\nu) = 0$. Davison a montré que les approximations d'ordre N impair sont les plus avantageuses et nous nous limiterons également à ce cas. On a alors dans le problème qui nous intéresse $(N+1)$ racines telles que $\nu_{-i} = -\nu_i$, dont une seule ν_1 est inférieure (ou égale) en valeur absolue à 1.

La solution du système (3) peut s'obtenir à partir de ceci par la méthode classique de variation des constantes et s'écrire

(6) $$A_n(\tau) = \sum_{N+1} C_i(\tau)\, g_n(\nu_i)\, \tau^{-\frac{1}{2}} K_{n+\frac{1}{2}}(-\nu_i\tau),$$

où les dérivées des fonctions $C_i(\tau)$ sont définies par le système de $(N+1)$ équations à $(N+1)$ inconnues :

(7) $$\sum \frac{dC_i(\tau)}{d\tau}\left[(n+1)g_{n+1}(\nu_i)\tau^{-\frac{1}{2}}K_{n+\frac{3}{2}}(-\nu_i\tau) + n g_{n-1}(\nu_i)\tau^{-\frac{1}{2}}K_{n-\frac{1}{2}}(-\nu_i\tau)\right] = F(2n+1)b_n\tau^{-1},$$

où $n = 0, 1, 2, \ldots, N$.

Le déterminant du système (7) peut s'écrire, après quelques combinaisons deux à deux des lignes paires et impaires et en tenant compte de l'expression

(8) $$K_{n+\frac{1}{2}}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}}\, e^{-z} \varphi_n(z).$$

(9) $$\Delta = (-1)^{\frac{N+1}{2}} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{N+1}{2}} \frac{3^2.5^2.\ldots.N^2}{\prod \nu}\, \tau^{-(N+1)} \Delta',$$

où Δ' a pour terme général $g_n(\nu_i)\,\varphi_n(-\nu_i\tau)$.

Les $\varphi_n(z)$ sont des polynomes de degré n en $1/z$ satisfaisant la relation de récurrence

(10) $$\varphi_{n+1}(z) = \varphi_{n-1}(z) + (2n+1)\, z^{-1} \varphi_n(z).$$

En utilisant cette relation et la relation de récurrence des g_n, et en combinant à nouveau les lignes du déterminant on trouve que Δ' se réduit à

$$(11)\qquad \Delta' = (-2)^{\frac{N+1}{2}} \begin{vmatrix} g_0(\nu_1) & 0 & \ldots \\ 0 & g_1(\nu_1) & \ldots \\ g_2(\nu_1) & 0 & \ldots \\ \ldots\ldots & . & \ldots \\ g_{N-1}(\nu_1) & 0 & \ldots \\ 0 & g_N(\nu_1) & \ldots \end{vmatrix},$$

c'est-à-dire une constante facile à évaluer.

Le système (7) admet donc toujours des solutions données par la formule de Cramer $dC_i/d\tau = \Delta_i/\Delta$ pour $i = 0, 1, 2, \ldots, N$. En faisant subir au déterminant Δ_i les mêmes transformations qu'à Δ on trouve que

$$(12)\qquad \Delta_i = F(-1)^{\frac{N+3}{4}}\left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{N-1}{2}}\sqrt{\frac{2}{\pi\nu_i}}\,\frac{3^2.5^2\ldots N^2}{\prod\limits_{j\neq i}\nu_j}\,\tau^{-(N+2)}\,e^{-\tau(1+\nu_i)}\,\Delta'_i,$$

où Δ'_i se déduit de (11) en remplaçant le facteur $(-2)^{(N+1)/2}$ par $(-2)^{(N-1)/2}$ et les colonnes (i) et $(-i)$ respectivement par

$$(13)\quad (\Pi_0^0,\ \Pi_1^N,\ \Pi_2^{N-1},\ \Pi_3^N,\ \ldots,\ \Pi_N^N)\quad \text{et}\quad (g_0(-\nu_i),\ g_1(-\nu_i),\ g_2(-\nu_i),\ g_3(-\nu_i),\ \ldots,\ g_N(-\nu_i)).$$

Les Π_n^m sont des polynomes en $1/\tau$ de degré m dont les coefficients sont des combinaisons des b_n faciles à trouver. On obtient finalement

$$(14)\qquad \frac{dC_i(\tau)}{d\tau} = F\sqrt{\frac{\pi(-\nu_i)}{2}}\,\frac{e^{-\tau(1+\nu_i)}}{\tau}\,\frac{\Delta'_i}{\Delta_i} = F\sqrt{\frac{\pi(-\nu_i)}{2}}\,e^{-\tau(1+\nu_i)}\sum_{h=1}^{N+1}\frac{(-\alpha_i^h)}{\tau^h},$$

dont l'intégration immédiate donne

$$(15)\qquad C_i(\tau) = F\sqrt{\frac{\pi(-\nu_i)}{2}}\left\{\sum_{h=1}^{N+1}\alpha_i^h\,\frac{E_h[\tau(1+\nu_i)]}{\tau^{h-1}} + D_i\right\},$$

où $E_n(x)$ est la fonction exponentielle intégrale définie par

$$(16)\qquad E_n(x) = x^{n-1}\int_x^\infty \frac{e^u}{u^n}\,du \qquad \text{pour } x \text{ quelconque.}$$

Les D_i sont des constantes d'intégration déterminées par les conditions aux limites : conditions au niveau de la source $(\tau = \tau_s)$ et conditions à l'infini.

(1) B. Davison, *Neutron Transport Theory*, Oxford, Clarendon Press, 1958.

SPECTROSCOPIE. — *Spectres infrarouges et isomérie thiocyanate-isothiocyanate des sulfocyanures complexes.* Note (*) de M. **André Tramer**, transmise par M. Auguste Rousset.

L'isomérie thiocyanate-isothiocyanate est un phénomène bien connu dans la Chimie organique. Les études plus récentes (1), (2), (3) de la structure cristalline des sulfocyanures minéraux ont révélé l'existence du même phénomène pour les sulfocyanures complexes.

Les sulfocyanures dont la structure est connue, peuvent être divisés en quatre groupes :

A. les sels ioniques : KSCN, Tl SCN, etc.;

B. les complexes thiocyanates, où l'ion SCN^- est lié à l'ion central par l'atome S : $K_2[Hg(SCN)_4]$, $K_2[Pt(SCN)_6]$, etc.;

C. les complexes isothiocyanates, où la liaison de coordination est entre le métal et l'azote : $K_2[Co(NCS)_4]$, $K_3[Cr(NCS)_6]$, etc.;

D. les sels dont la structure contient SCN^-, qui forme le « pont » entre deux atomes X identiques ou différents X et Y : X—SCN—X (Y) : Ag SCN, $Co\,Hg(SCN)_4$.

Les méthodes de diffraction des rayons X ne permettent pas pourtant de déterminer les variations des paramètres internes de l'ion SCN^- dans les différentes structures, ni de les distinguer rapidement.

Le spectre infrarouge de l'ion libre SCN^- contient trois fréquences : $\nu_1(\Sigma)$ (C≡N) = 2 050 cm^{-1}, $\nu_3(\Sigma)$ (C—S) = 750 cm^{-1} et $\nu_2(\pi)$ (fréquence de déformation) = 470 cm^{-1} (4), (5). A l'état cristallin, cette dernière bande est dédoublée, en raison de la suppression de la dégénérescence.

Nous avons étudié dans la région 700-4 000 cm^{-1}, qui contient les fréquences ν_1, ν_2 et $2\nu_3$, les spectres infrarouges de nombreux sulfocyanures minéraux, à l'état cristallin (cristaux pulvérisés) et en solution. Les exemples les plus caractéristiques sont donnés dans le tableau I.

Les variations du spectre sont évidemment dues à la déformation de l'ion sous l'influence des liaisons intermoléculaires. Les résultats obtenus s'accordent bien avec les prévisions théoriques.

La structure de l'ion libre est intermédiaire (4), (5) entre

$$\underset{(I)}{S—C{\equiv}N} \leftrightarrow \underset{(II)}{S{=}C{=}N^-}.$$

Cette structure est conservée dans les sels ioniques (A).

Dans les thiocyanates complexes (B), la liaison X—S—C≡N rend privilégiée la structure (I), ce qui se traduit par le renforcement de la liaison C≡N (ν_1 augmente à 2 090-2 120 cm^{-1}) et l'affaiblissement de la liaison C—S (abaissement de ν_3 à 690-730 cm^{-1}). Le fort changement de la fréquence de déformation ($2\nu_2 \approx 800$-900 cm^{-1}) ne s'explique pas si facilement.

Dans les isothiocyanates complexes (C), on peut envisager une structure intermédiaire entre

$$\underset{(II)}{X-N=C=S} \leftrightarrow \underset{(III)}{X-N^{+}\equiv C-S^{-}},$$

c'est-à-dire un renforcement de la liaison C—S et un effet plus faible sur la liaison C≡N. Nous avons trouvé $\nu_1 \approx 2\,080\text{-}2\,100\ \text{cm}^{-1}$, $\nu_3 \approx 800\ \text{cm}^{-1}$ et $2\,\nu_2$ peu changé. Un effet semblable, mais moins fort, est produit dans NH_4SCN et dans les solutions aqueuses de KSCN.

Tableau I.

	ν_1.	$2\nu_2$.	ν_3.
SCN^- libre (sol. acétonique de KSCN)............	2 054	–	749
A.			
KSCN..................	2 049	968-951	747
RbSCN.................	2 048	961-949	747
CsSCN.................	2 053	972-948	752
B.			
$K_2Hg(SCN)_4$.............	2 105	920-898-890-882	715
$(NH_4)_2Pt(SCN)_6$.........	2 128-2 123-2 119	923-857-837	699
$(NH_4)Ag(SCN)_2$..........	2 118-2 098	937-910-900-891	738-720
C.			
$K_2Zn(NCS)_4$, $4H_2O$......	2 089-2 070	966-955	816
$K_2Co(NCS)_4$, $4H_2O$......	2 088-2 074	920-895	819
$K_3Cr(NCS)_6$, $4H_2O$......	2 092	960-952	830
NH_4SCN................	2 072	949-932	751
KSCN (sol. aqueuse).....	2 067	945	750
D.			
$CoHg(SCN)_4$............	2 142-2 130	937-915-893	790
$ZnHg(SCN)_4$............	2 157-2 146	942-895	786
$CoPt(SCN)_6$............	2 166	926-848	732
$ZnPt(SCN)_6$............	2 169-2 166	921-841	725
$Hg_3[Cr(SCN)_6]_2$.........	2 136	950-917-893-877	801
$Pb_3[Cr(SCN)_6]_2$.........	2 130	936-912	806

Les composés de dernier type (D) sont, soit des sels des anions thiocyanates complexes avec les cations capables de former la liaison isothiocyanate, soit des sels d'anions isothiocyanates. Le changement des fréquences ν_1 et ν_3 est voisin de la somme des effets dus aux liaisons X—S et Y—N. Le spectre correspondrait à la structure mésomérique :

$$\underset{(III)}{X-N^{+}\equiv C-S-Y} \leftrightarrow \underset{(II)}{X-N=C=S\ldots Y}.$$

Les différences entre les spectres dans les cas (A-D) sont suffisamment nettes pour indiquer le type de structure des composés, dont la structure exacte n'a pas été étudiée.

Les résultats du cas B confirment l'existence de la forme mésomé-

rique (II) pour l'ion SCN^- libre. L'augmentation de la fréquence C≡N résultant de la formation de la liaison X—N observée déjà pour les ferro- et ferricyanures ([6])] peut être expliquée par les interactions des vibrations X—N et C≡N ou par le renforcement de la liaison C—N dû au mécanisme suivant : le doublet libre d'azote aurait un caractère légèrement antiliant et cette influence serait diminuée quand ces électrons interviennent dans la formation de la liaison X—N.

Les fréquences des vibrations de valence des liaisons Me—N et Me—S se trouvent (d'après les spectres infrarouges des poudres et les spectres Raman des solutions de certains composés) dans le domaine 150-370 cm^{-1}.

(*) Séance du 2 mai 1960.

([1]) G. S. Zhdanov et Z. V. Zvonkova, *Usp. Khim.*, 22, 1953, p. 3.
([2]) I. Lindgvist, *Acta Cryst.*, 10, n° 29, 1957, p. 173.
([3]) Y. Saito, Y. Takenchi et R. Pepinsky, *Z. Kryst.*, 106, 1955, p. 476.
([4]) A. Tramer, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2531.
([5]) L. H. Jones, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 1069.
([6]) G. Emschwiller, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1414.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude des niveaux de* 6,76 *et* 7,30 MeV *du* ^{11}B *par la réaction* ^{10}B (d, p) ^{11}B. Note (*) de MM. **Serge Gorodetzky, Michel Croissiaux, André Gallmann, Pierre Fintz, Jacques Samuel** et **Gabriel Bassompierre**, présentée par M. Louis de Broglie.

Avec des deutérons de 1,25 MeV, l'étude des niveaux de 6,76 (1) et 7,30 MeV du ^{11}B, à l'aide des méthodes utilisées antérieurement (2), (3), (distribution angulaire des protons et corrélations angulaires $p - \gamma$) est plus difficile que pour les niveaux inférieurs. En effet, le spectre des particules α de la réaction ^{10}B (d, α) ^{8}Be et un fond d'électrons et de neutrons de la réaction ^{10}B (d, n) ^{11}C masquent partiellement le spectre des protons relatifs au niveau de 7,30 MeV. De plus, au cours du bombardement, apparaît sur la cible un dépôt de carbone venant de l'huile des pompes. Le spectre des protons correspondant au niveau de 6,76 MeV est perturbé par le spectre des protons du niveau fondamental de ^{12}C (d, p) ^{13}C (*fig.* 1).

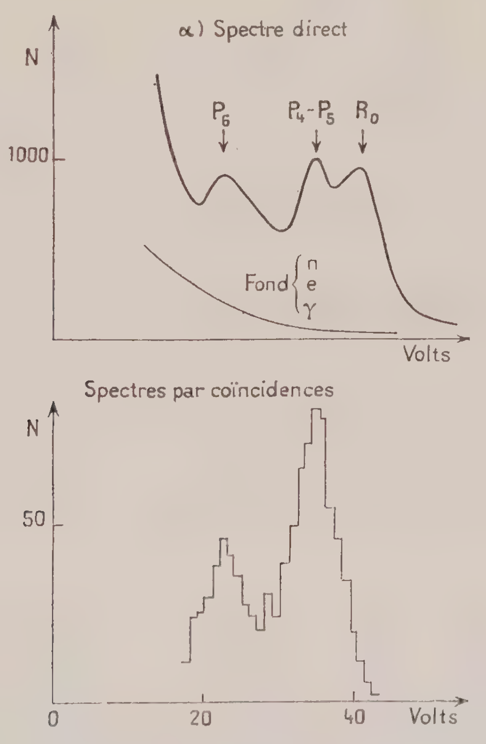


Fig. 1. — Spectre par coïncidences pour les niveaux de 6,76 et 7,30 MeV. Le compteur proton est déclenché.

Ces raisons nous ont conduits à mesurer les distributions de protons par la méthode des coïncidences $p - \gamma$ En effet, la corrélation angulaire $d - p\gamma$ peut être mise sous la forme $W = g(\theta_p)\, H(\theta, \varphi)$ où $g(\theta_p)$

représente la distribution angulaire des protons, (θ_p est l'angle de détection des protons), et H (θ, φ) la corrélation angulaire $p - \gamma$ (⁴).

Si la corrélation angulaire $p - \gamma$ est peu anisotrope, la mesure de W est la mesure de la distribution angulaire des protons.

La figure 1 montre que si, dans le spectre direct, on ne peut déduire facilement l'intensité des groupes de protons, on peut le faire sur le spectre par coïncidences. Les résultats des distributions angulaires pour $E_d = 1{,}25$ MeV sont indiqués sur les figures 2 et 3.

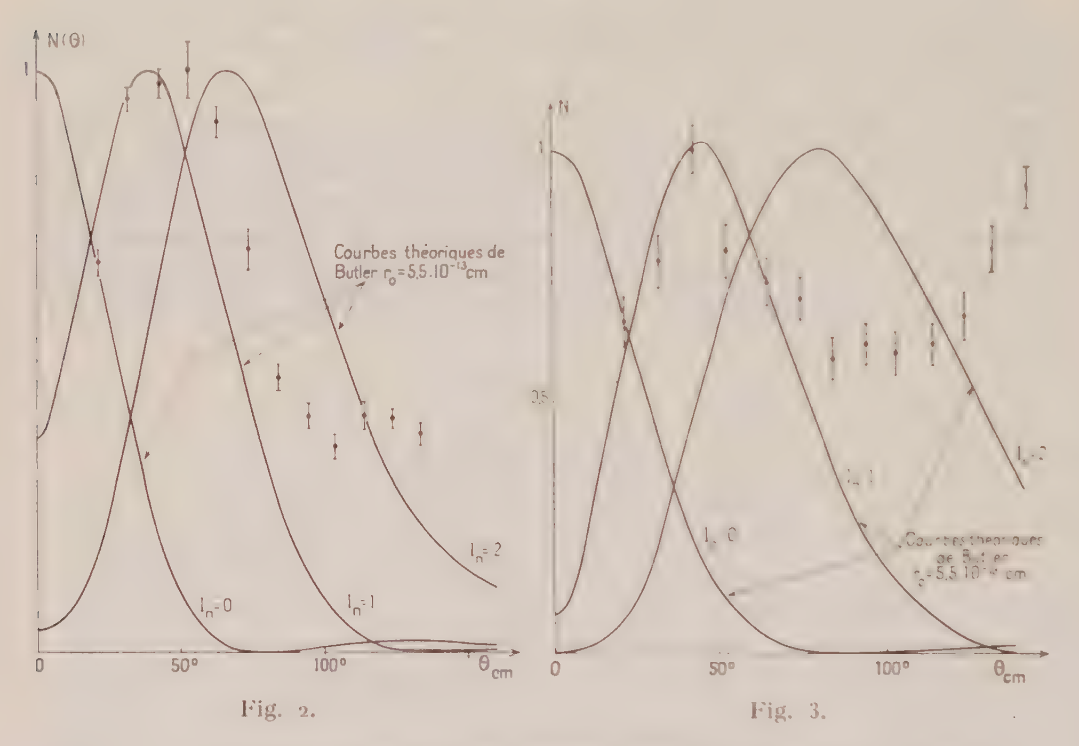


Fig. 2. — Distribution angulaire des protons relatifs au niveau de 6,76 MeV. $E_d = 1{,}25$ MeV (Distribution expérimentale par coïncidences $p - \gamma$).

Fig. 3. — Distribution angulaire des protons relatifs au niveau de 7,30 MeV. $E_d = 1{,}25$ MeV (Distribution expérimentale par coïncidences $p - \gamma$).

A. *Corrélations angulaires* $p - \gamma$. — Les corrélations dans le plan $d - p$ pour $\theta_p = 20^\circ$, sont isotropes. Comme l'avaient indiqué Cox et Williamson (⁵), cela peut provenir d'une atténuation de la corrélation si l'énergie de bombardement est faible. Ce résultat justifie partiellement notre façon de procéder dans la mesure des distributions angulaires de protons. D'autre part, pour ces dernières, vu le grand angle solide sous-tendu par le compteur γ (mais évidemment inférieur à 2π) les corrections s'il y en a, devraient être assez faibles.

B. *Distributions angulaires.* — Pour le niveau de 6,76 MeV il existe un pic très net vers 40° qui correspond à $l_n = 1$ pour le moment orbital du

neutron capturé (*fig.* 2). Le résultat est en accord avec celui d'autres auteurs [5], [6], [7].

Il est à remarquer que le pic apparaît bien au même endroit que celui de la courbe de Butler, même à faible énergie de bombardement (E_d = 0,8 et 1,25 MeV), alors que généralement les pics sont déplacés ou disparaissent [par exemple dans les distributions de la référence [2]]. Les corrections coulombiennes et nucléaires semblent se compenser de manière à laisser un pic qui corresponde à un maximum de la courbe de Butler.

Pour le niveau de 7,30 MeV, bien que l'énergie de bombardement et le bilan de la réaction (Q = 1,93 MeV) pour ce niveau soient faibles, le pic à 40° est assez net pour qu'on puisse attribuer la valeur $l_n = 1$ pour le moment orbital du neutron capturé (*fig.* 3). La remontée aux grands angles pourrait indiquer une contribution de « heavy particle stripping » [9].

L'Atomic Energy Research Establishment, de Harwell nous a fourni la cible de ^{10}B sur support d'aluminium.

(*) Séance du 11 avril 1960.

[1] Nous avons toujours mesuré la somme des spectres relatifs aux deux niveaux de 6,76 et 6,81 MeV; mais aussi bien à E_d = 0,8 MeV qu'à E_d = 1,5 MeV, l'intensité du groupe de protons relatifs au niveau de 6,81 MeV est environ 5 à 10 % de celle qui correspond au niveau de 6,76 MeV [5], [8]. Nous considérons donc qu'à E_d = 1,25 MeV, le groupe de protons du niveau de 6,76 MeV est fortement prédominant.

[2] S. Gorodetzky, M. Croissiaux, A. Gallmann, P. Fintz, J. Samuel et G. Frick, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 550.

[3] S. Gorodetzky, M. Croissiaux, A. Gallmann, P. Fintz, J. Samuel, G. Bassompierre, R. Armbruster et P. Chevallier, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2874.

[4] M. Croissiaux, *Thèse*, Strasbourg, juin 1959.

[5] B. Sjögren, *Arkiv för Fysik*, 11, n° 29, 1956, p. 383.

[6] S. A. Cox et R. M. Williamson, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1799.

[7] N. T. S. Evans et W. C. Parkinson, *Proc. Phys. Soc.*, 67 A, 1954, p. 684.

[8] O. M. Van Patter, W. W. Buechner et A. Sperduto, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 248.

[9] G. E. Owen et L. Madansky, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1766.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesures absolues de quelques énergies α.* Note de M. **Albrecht Rytz**, présentée par M. Francis Perrin.

Les énergies absolues des rayonnements α de ^{210}Po, ^{212}Po, ^{214}Po, ^{211}Bi et ^{212}Bi sont déterminées par spectrographie magnétique avec champ contrôlé par résonance nucléaire et mesure absolue des longueurs.

Nous avons repris la détermination absolue à haute précision de l'énergie de quelques groupes α d'émetteurs naturels, à l'aide du nouvel aimant-permanent du C. N. R. S. à Orsay. Des sources extrêmement minces et un champ magnétique très homogène ont réduit les erreurs systématiques et statistiques qui, dans la table de Briggs ([1]), ne permettaient pas d'établir des valeurs satisfaisantes. Nos résultats concordent avec ceux de Collins et al. ([2]) et celui de White et al. ([3]) (^{212}Po, ^{212}Bi, ^{210}Po), mais diffèrent de celui de Briggs ([1]) (^{214}Po). Quant au ^{211}Bi, ils ne sont pas en contradiction avec les valeurs de Rosenblum et Dupouy ([5]) et donnent la même différence par rapport au ^{210}Po que celle qu'on déduit des mesures relatives ([3]), ([6]), ([7]).

La distance entre la source et la ligne de repère sur la plaque photographique (Ilford C_2), assurée par une tige de quartz pour éviter des dilatations mesurables, était comparée à une règle étalon appartenant au Bureau International des Poids et Mesures à Sèvres. La ligne de repère était obtenue par des rayons α traversant une fente fine dans la fixation de la plaque. Les distances sur la plaque étaient mesurées sous un microscope spécial, muni de vis micrométriques. Pour le ^{210}Po, le rayon de courbure (388 mm) était connu à $\pm$ 5.10 .

Le champ magnétique de 8 545 gauss environ (entrefer, 48 mm), voisin du champ de saturation, avait une stabilité, pendant les poses, de mieux que 10^{-5}, grâce à un système de contrôle de température très efficace ($\pm$ 0,1° C pendant deux mois). Les variations thermiques du champ s'élevaient à — $2,2.10^{-4}$ par degré. Une sonde en plexiglas, contenant 0,13 ml d'eau (0,1 *n* $MnSO_4$), permettait la mesure du champ par résonance paramagnétique nucléaire. Cette sonde pouvait être déplacée le long de la trajectoire moyenne de chaque groupe α. Pour obtenir une homogénéité presque parfaite, la région utile était corrigée à l'aide de feuilles de fer minces, collées sur une plaque d'aluminium logée entre la pièce polaire supérieure et la chambre à vide. Cette chambre devait empêcher la contamination de l'aimant. Après ces corrections, le champ variait, dans le cas le moins favorable, de 3.10^{-5} (r. m. s.) et de $7,5.10^{-5}$ au maximum, par rapport à la moyenne.

Pendant les poses, la sonde se trouvait dans un endroit connu par rapport aux trajectoires des particules α. Le fréquencemètre, de précision 10^{-5} et étalonné par l'onde de Droitwich, pouvait, pendant les poses,

être contrôlé par les grands émetteurs de T. S. F. de la région. Tenant compte de toutes les erreurs et de la déformation de l'entrefer par l'évacuation, le champ correspondant à chacun des groupes α mesurés était connu à $\pm 2.10^{-5}$.

L'erreur en H_ρ est de $\pm$ 0,018 kgauss.cm. Nous calculons l'énergie de la particule α comme suit :

$$E\,(\text{MeV}) = E'(1 - E'.1{,}341\,50.10^{-4} + E'^2.3{,}6.10^{-8}\ldots),$$

$$E'(\text{MeV}) = \frac{2F}{M}.10^{-14}\,[H\,(\text{gauss}).\rho\,(\text{cm})]^2 = 4{,}822\,75.10^{-11}\,(H\rho)^2,$$

$$F = (9\,652{,}19 \pm 0{,}11)\ \text{u. é. m./Mole}, \qquad M = (4{,}002\,776 \pm 0{,}000\,002)\ \text{u. m. a.}$$

Pour ^{210}Po, l'erreur en énergie est de $1{,}1.10^{-4}$.

Les sources étaient préparées en couche aussi mince que possible sur la face polie d'une tranche de tantale de 0,1 mm d'épaisseur : $^{212}Po/^{212}Bi$ et ^{214}Po par activation dans l'émanation et volatilisation dans le vide, ^{210}Po par électrolyse sur Ta et volatilisation, effectuée deux fois, ^{211}Bi par activation directe à cinq reprises. L'activité optimale était d'une centaine de microcuries-heure de pose.

Une source infiniment mince produirait une tête de ligne qui monte, sur le premier dixième de millimètre, comme $N(x) = c\sqrt{x}$, x étant mesuré en direction des énergies décroissantes. Une source mince et homogène déplace la queue de ligne d'une distance a, qui est la largeur de la raie observée moins celle calculée. Pour la largeur observée, nous avons choisi, arbitrairement, la distance entre la tête et l'intersection de la tangente du côté lent de la raie avec la ligne de zéro. L'intensité pour le premier dixième de millimètre est alors, après intégration : $N_a(x) = c'[x^{3/2} - (x-a)^{3/2}]$. Le deuxième terme commence à $x = a$ seulement. On essayera ensuite plusieurs points $x = 0$, en ajustant c' en un point quelconque, par exemple $x = 0{,}06$, au nombre de traces comptées. Le point de départ donnant le meilleur accord avec l'ensemble des points observés est alors choisi comme tête exacte ($\pm$ 0,02 mm). La diffusion des particules dans le gaz résiduel a été évaluée et trouvée, à la pression de 10^{-5} mm Hg, trop peu importante pour donner un effet considérable.

Le tableau suivant donne les résultats trouvés. Les déplacements a sont traduits en kiloélectrons-volts et ont, bien que trouvés par une méthode peu précise, des valeurs assez raisonnables.

	a (keV).	$H\rho$ (kgauss.cm).	E (MeV).	
^{210}Po	1,1	331 774	5,304 81	$\pm$0,000 62
$^{212}Bi\ \alpha_0$	0,5	354 346	6,050 60	66
» α_1		355 492	6,089 77	66
$^{211}Bi\ \alpha_0$	1,5	370 720	6,622 19	69
» α_1		360 936	6,277 52	68
^{214}Po	3,7	399 442	7,686 95	75
^{212}Po	0,5	427 060	8,785 40	80
		$\pm$0,020		

Pour le rapport gyromagnétique du proton (non corrigé), nous avons adopté $(2,675\,13 \pm 0,000\,02).10^4$. Les erreurs indiquées « standard errors » comprennent toutes les contributions dues au champ, aux longueurs et au comptage des particules.

(1) G. H. Briggs, *Rev. Mod. Phys.*, 26, 1954, p. 1.
(2) E. R. Collins, C. D. McKenzie et C. A. Ramm, *Proc. Roy. Soc.* (London), A 216, 1953, p. 219.
(3) F. A. White, F. M. Rourke, J. C. Sheffield, R. P. Schuman et J. R. Huizenga, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 437.
(4) G. H. Briggs, *Proc. Roy. Soc.* (London), A 157, 1936, p. 183.
(5) S. Rosenblum et G. Dupouy, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1919.
(6) R. C. Pilger, *Thèse*, Univ. Calif., 1957.
(7) F. Asaro, S. G. Thompson et I. Perlman, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 694.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *La résonance des protons du charbon actif à basse température.* Note (*) de MM. **Rudolf Becherer** et **Richard Reimann**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons soumis les différents charbons actifs déjà décrits dans une Note précédente [1] à la résonance nucléaire. Nous étudions ici l'influence de la basse température sur la largeur des raies et sur sa structure. Les dispositifs pour opérer à basse température étaient les mêmes que ceux utilisés par R. Reimann et R. Beauvillain [2].

1. Étude du signal de résonance. — A la température de l'hydrogène liquide (20° K) les largeurs de raie diminuent nettement par rapport à celles mesurées à la température de l'azote liquide.

1.1. *Mesure sur le saccharose* 750° *à* 60 MHz. — Nous avons alors observé un nouveau phénomène (*fig.* 1 *a*). La largeur de raie à mi-hauteur

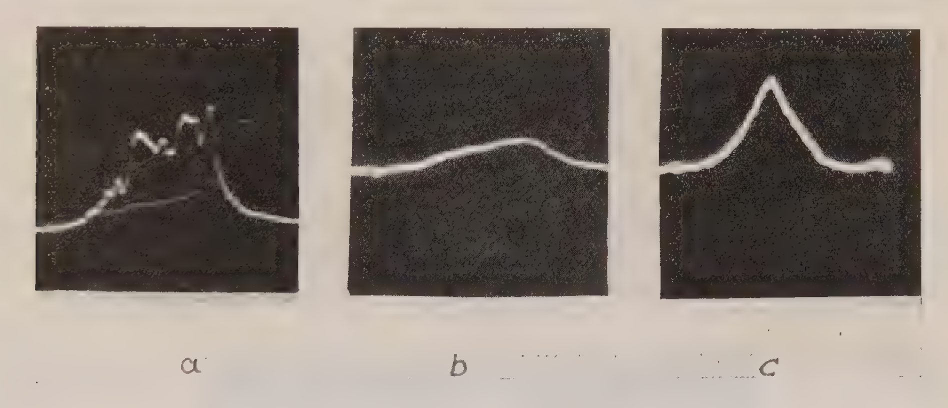


Fig. 1. — Signal du saccharose 750° à 60 MHz.
ΔH, largeur de raie à la base.
a. ΔH ~ 5,1 G à 20° K;
b. ΔH ~ 8 G avant la transition;
c. ΔH ~ 19 G après la transition.

devient difficile à mesurer en raison de la structure qui apparaît. A la base elle a environ 5,1 G, mesuré à 61,4 MHz avec un balayage à 50 Hz. On peut distinguer une structure fine. C'est-à-dire que les différents protons sont soumis aux différents champs locaux internes. Ensuite nous avons laissé réchauffer l'échantillon avec l'intention de voir un changement de la forme de raie. En même temps nous avons photographié la raie. On voit un petit élargissement de la raie environ 8 G et la structure fine disparaît (*fig.* 1 *b*). A partir d'une certaine température (33° K) la raie s'élargit davantage. Elle reprend une valeur d'environ 19 G. La figure 1 *c* montre la raie immédiatement après la transition.

1.2. *Mesure sur le saccharose* 450° *à* 60 MHz. — Nous observons le même phénomène. Mais la raie est encore plus étroite, environ 6,5 G à la base (*fig.* 2 *a*) et la structure de raie est différente de celle du saccha-

rose 750°. Nous soumettons l'échantillon au même procédé en le réchauffant. La figure 2 *b* montre la raie avant la transition. La structure fine commence à disparaître et la largeur de raie augmente également,

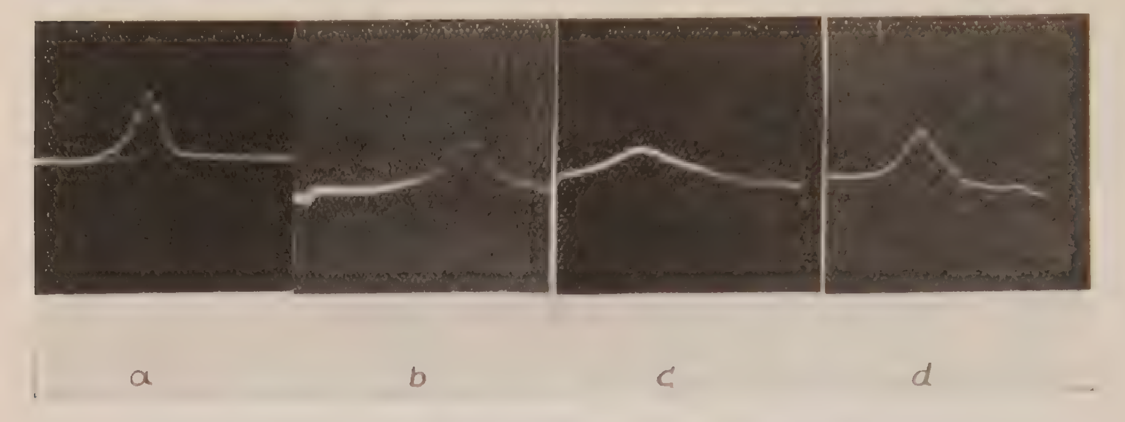


Fig. 2. — Signal du saccharose 450° à 60 MHz.
a. $\Delta H \sim 6{,}5$ G à 20° K;
b. $\Delta H \sim 13$ G avant la transition;
c. $\Delta H \sim 13$ G point de transition;
d. $\Delta H \sim 20$ G après la transition.

environ 13 G. Dans la figure 2 *c* on voit que la structure a complètement disparu, mais la largeur de raie augmente lentement. Après la transition la largeur de raie augmente encore jusqu'à environ 20 G (*fig.* 2 *d*).

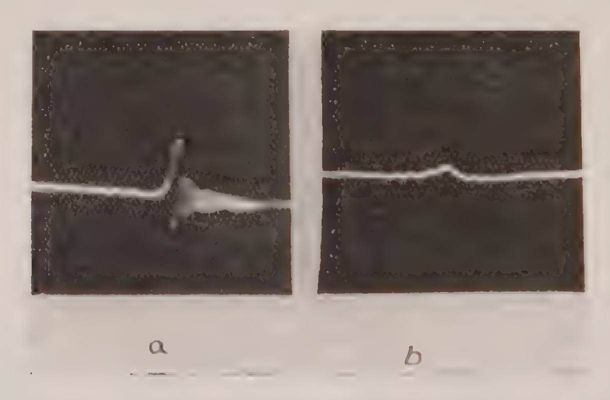


Fig. 3. — Signal du saccharose 450° à 30 MHz.
a. à 20° K;
b. après la transition.

1.3. *Mesure sur le saccharose* 450° *à* 30 MHz. — La figure 3 *a* montre que la forme de raie change complètement : il apparaît des « wiggles » et même un battement de battement [3]. Il est possible que nous observions ici des raies simples avec un T_2 suffisamment long, de telle sorte que nous sommes dans la condition de balayage rapide. En réchauffant l'échantillon nous notons dans la figure 3 *b* une diminution de T_2. Après

le point de transition les « wiggles » ont disparu et la raie reprend la forme habituelle à la température ordinaire.

Conclusion. — Nous avons établi un diagramme représentant la largeur de raie à la base en fonction de la température (*fig.* 4).

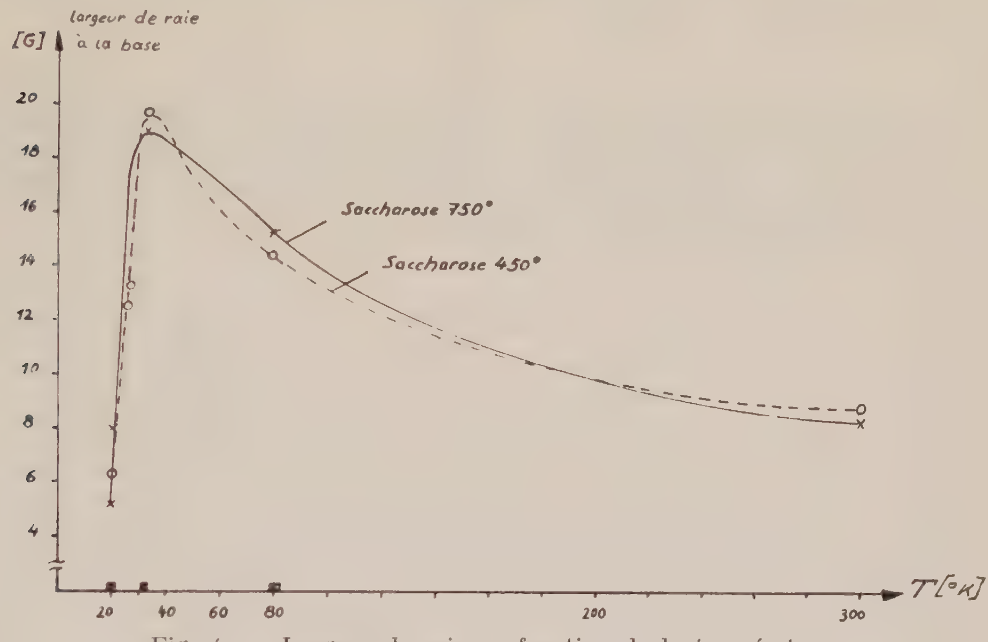


Fig. 4. — Largeur de raie en fonction de la température.

Nous notons un maximum à environ 33° K. Pour les températures supérieures à 33° K, c'est-à-dire après la transition, les courbes correspondent à la loi de Gutowsky ([4]). Mais avant la transition la courbe obéit à une autre loi. Pour son explication nous préparons actuellement des expériences avec un balayage plus lent pour étudier la largeur des raies et leur structure en fonction du champ directeur.

(*) Séance du 2 mai 1960.

([1]) R. Becherer, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2880-2882.

([2]) R. Reimann et R. Beauvillain, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2877-2879.

([3]) A. Lösche, *Kerninduktion*, p. 71.

([4]) H. S. Gutowsky, H. Kasumoto, T. H. Brow et D. H. Anderson, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 860.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne,*
B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence d'un champ électrique sur certaines constantes élastiques du sulfate de glycocolle.* Note (*) de M. **Francis Gilletta**, transmise par M. Louis Néel.

Le sulfate de glycocolle $SO_4H_2 \cdot (CH_2NH_2CO_2H)_3$ est ferroélectrique au-dessous de 50° C; ses constantes élastiques peuvent alors être déterminées à partir des fréquences de résonance de plaques ou de barreaux soumis à un champ électrique alternatif.

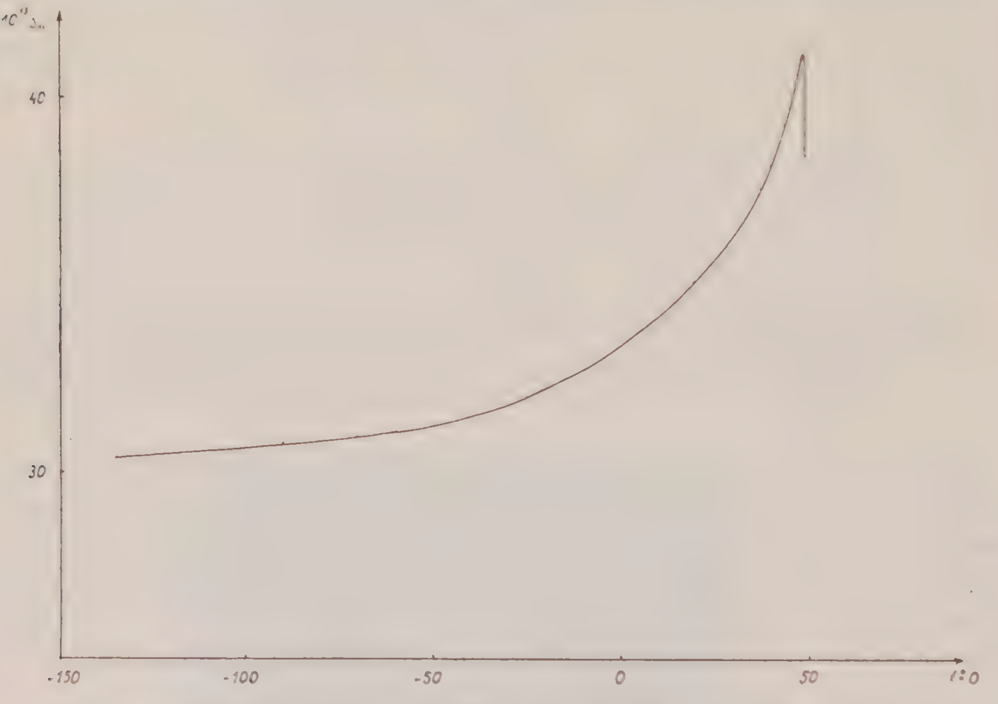


Fig. 1. — Courbe donnant s_{11} (cm²/dynes) en fonction de la température.

Nous rapportons dans cette Note les résultats préliminaires obtenus sur des barreaux perpendiculaires à l'axe ferroélectrique. Nous avons étudié les fréquences de vibration de barreaux dirigés suivant OX et OZ, le champ électrique étant appliqué parallèlement à l'axe ferroélectrique OY. On obtient ainsi les compliances adiabatiques à champ constant s_{11} et s_{33}.

Les valeurs de s_{11} et s_{33} en fonction de la température sont indiquées sur les figures 1 et 2. Il convient de noter la brusque diminution de ces compliances au voisinage du point de transition.

Afin de travailler sur un monodomaine, nous avons repris la même étude en appliquant au cristal un champ continu parallèle à l'axe ferroélectrique. Les résultats obtenus sont indiqués sur les figures 3 et 4.

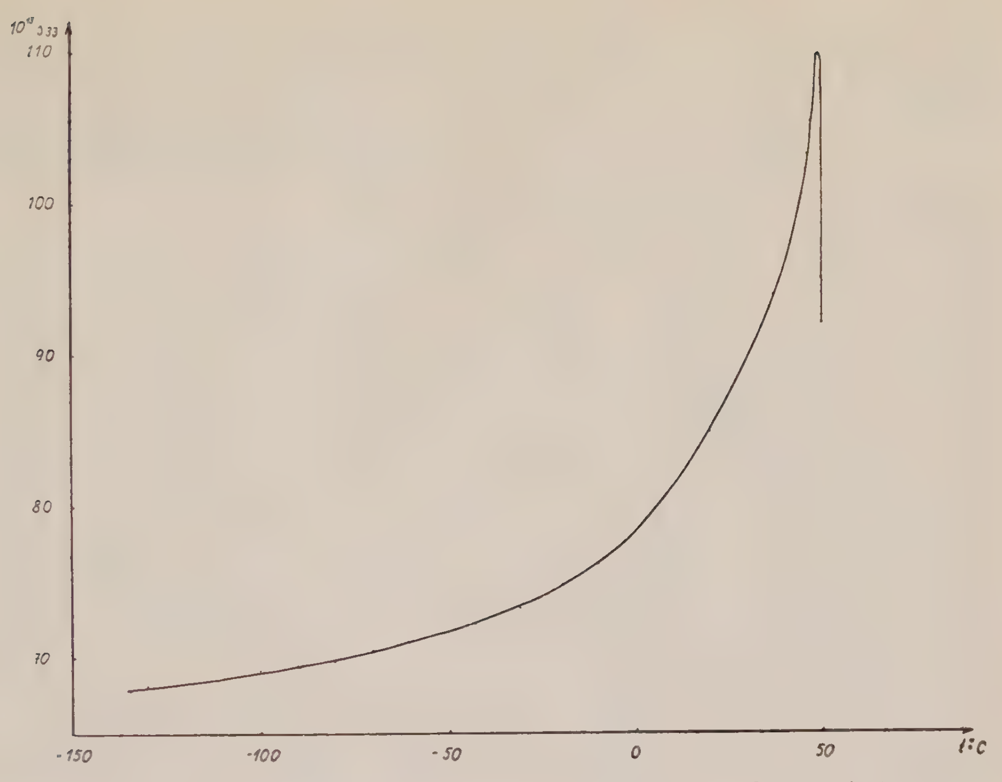


Fig. 2. — Courbe donnant s_{33} (cm²/dynes) en fonction de la température.

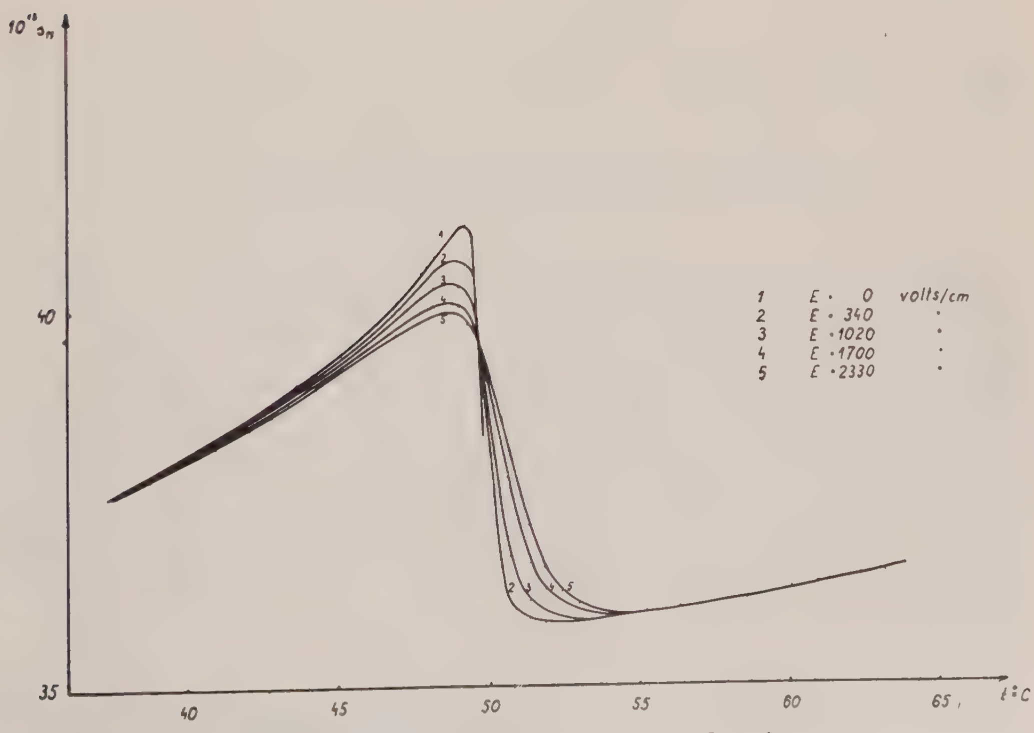


Fig. 3. — Courbes donnant s_{11} (cm²/dynes)
en fonction de la température et du champ appliqué.

Le réseau de courbes au-dessous du point de transition peut s'expliquer par la variation de la constante diélectrique sous l'influence du champ appliqué.

Au-dessus du point de transition le cristal n'est plus piézoélectrique; il vibre par électrostriction. Un fait techniquement intéressant est la constance de la compliance s_{33} entre 56 et 70° C.

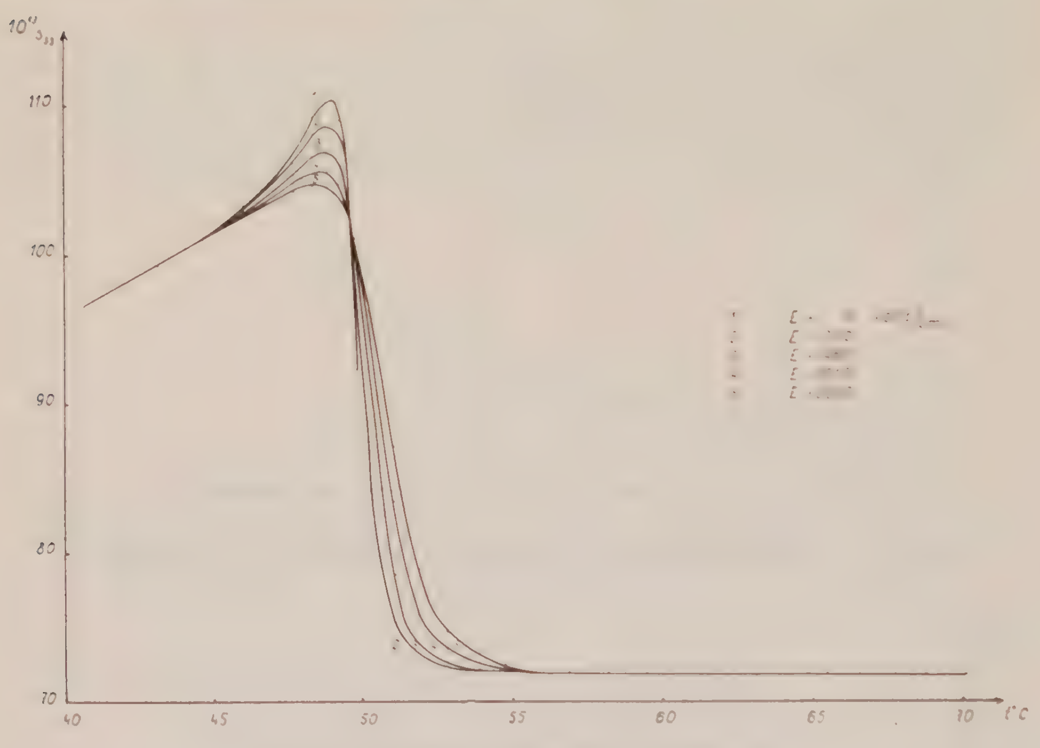


Fig. 4. — Courbes donnant s_{33} (cm²/dynes) en fonction de la température et du champ appliqué.

Les résultats obtenus au-dessus du point de transition sont relatifs à une première électrisation; mais il apparaît en outre des phénomènes d'hystérésis remarquables : lorsqu'on cesse d'appliquer un champ électrique continu, le cristal continue à vibrer sans changement de fréquence : il faut attendre 24 h pour qu'il retrouve son état initial. Quand on court-circuite les électrodes (réalisées à l'aide de peinture à l'argent) le phénomène d'hystérésis disparaît immédiatement. Ceci conduit à penser que l'application d'un champ électrique a pour effet de faire apparaître des charges d'espace, et que ce sont celles-ci qui contrôlent la polarisation du cristal.

(*) Séance du 25 avril 1960.

(*Laboratoire de Physique cristalline, Faculté des Sciences, Orsay.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résistivité de quelques systèmes métal des terres rares-hydrogène. Essai d'interprétation.* Note (*) de M. **Joseph N. Daou**, présentée par M. Paul Pascal.

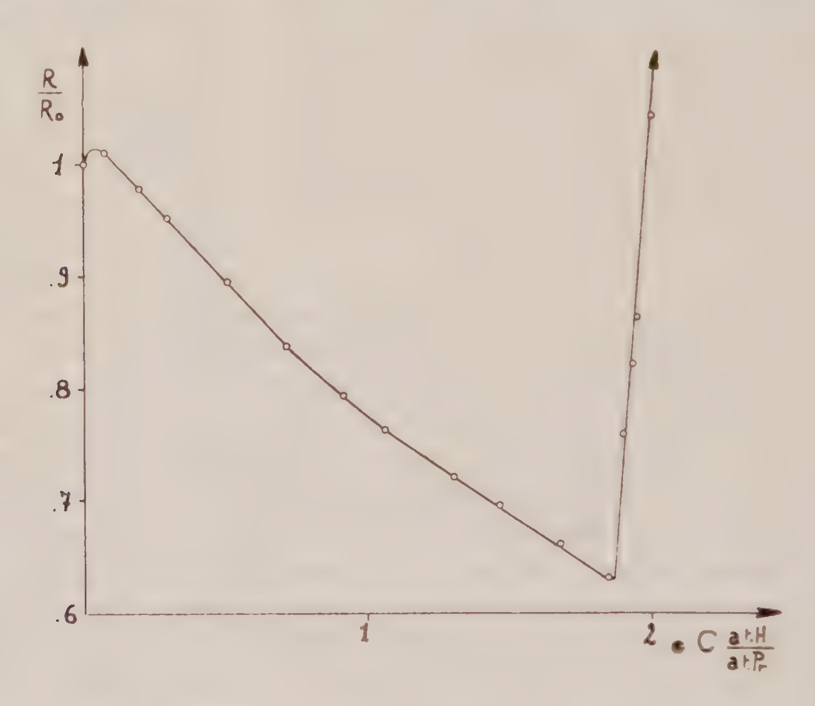
L'étude de la résistance électrique de systèmes lanthanide-hydrogène a été effectuée soit sur des échantillons massifs [1], soit sur des échantillons à l'état de limaille, tant dans le domaine M-MH_2 [2] que dans le domaine MH_2-MH_3 [3]. Le dispositif que j'ai utilisé, élimine, dans le domaine M-MH_2, les incertitudes liées au contact des grains; le recours à un tel dispositif peut se révéler indispensable pour des raisons d'ordre technique, telles que la difficulté de laminage à froid ou la fragilité de lames en cours d'hydruration. C'est le cas par exemple pour les systèmes Sm-H et Gd-H dont l'étude n'a pu être effectuée qu'en maintenant la température constante pendant toute l'expérience, afin d'éliminer l'effet des variations de volume liées aux changements de température. Malgré cette précaution, l'importance des phénomènes à la surface des grains peut rendre les résultats incohérents d'un échantillon à l'autre, dans le domaine de coexistence métal-hydrure, compris dans l'intervalle de composition M-MH_2. Au voisinage de MH_2, où subsiste seule la phase hydrure, et au-delà de cette composition, les résultats sont, par contre, reproductibles.

Les difficultés rencontrées dans le domaine M-MH_2 s'expliquent facilement, si l'on considère que pour une quantité globale d'hydrogène inférieure à celle qui conduit à la composition MH_2, l'hydruration peut affecter totalement une partie seulement des grains, ou partiellement la totalité de l'échantillon. Avec les échantillons massifs, les mesures, lorsqu'elles sont possibles, présentent une reproductibilité satisfaisante, dans des conditions bien déterminées.

Comme pour le cérium [1], il a été procédé à l'hydruration par additions successives d'hydrogène; la température de l'échantillon est maintenue à 500° C pendant l'absorption et la mesure de la résistance est faite une fois l'équilibre atteint, quand la résistance n'accuse plus de variations avec le temps. Les variations de la résistance électrique des systèmes Sm-H et Gd-H présentent avec celles du système Ce-H [1], et aussi avec celles du système Pr-H (ci-dessous), une grande analogie : la résistance des échantillons diminue jusqu'à la composition MH_2, puis elle croît fortement. Les rapports R/R_0 correspondant aux hydrures SmH_2 et GdH_2 sont respectivement de l'ordre de 0,3 et 0,4 pour la température de 500° C.

Le système Pr-H a été étudié en utilisant des lames métalliques obtenues par laminage à froid, d'épaisseur 15/100e de millimètre environ. Les variations thermiques de la résistance électrique du métal trouvées par d'autres auteurs [4] sont confirmées et aucune anomalie de structure n'a été constatée dans l'intervalle 25-500° C.

Sur le graphique est donnée la courbe représentative des variations R/R_0 (R_0, résistance du métal à 500° C) en fonction du taux d'hydrogène en at. H/at. Pr pour la température de 500° C. Le domaine de décroissance de la résistance coïncide avec le palier de l'isotherme pressions-compositions à 500° C; on sait que la pression correspondante est négligeable (²); au-delà, l'augmentation de la résistance est parallèle à l'augmentation de la pression d'équilibre.



Dans l'intervalle Pr-PrH_2 la courbe consiste en deux segments de droite qui se rejoignent en un point voisin de PrH; cette anomalie est constatée sans que l'échantillon ait subi de traitement thermique, elle est de même nature que l'anomalie signalée pour le système Ce-H (¹). On peut l'expliquer par l'élimination progressive de l'interaction entre domaines élémentaires hydrure et domaines élémentaires métal et leur distribution dans la masse de l'échantillon.

La transition qui s'opère au voisinage de 1,9 at. H/at. Pr est brutale, ce qui sépare nettement les deux domaines de variation de la résistance; dans le cas du système Ce-H (¹), cette transition entre les deux domaines n'est pas très marquée : ce fait pourrait être lié dans le cas de Ce-H à la présence d'impuretés de fer qui précipitent en amas ferromagnétiques (³).

L'étude des variations thermiques de la résistance du système Pr-H a été faite en procédant après chaque addition d'hydrogène à 500° C à des refroidissements progressifs, jusqu'à 25° C; des isothermes $R/R_0 = f(c)$ ont été ainsi déterminées pour les températures intermédiaires; l'allure des courbes reste analogue à celle observée à 500° C, mais la décroissance

de R/R_0 est d'autant plus grande que la température est plus faible; R/R_0 est de l'ordre de 0,3 à 25° C.

Par leur couplage d'échange avec les électrons de la bande de conduction, les spins ioniques, quand ils sont en désordre, diffusent les électrons de conductibilité; il en résulte une résistivité qui s'ajoute à celle due aux vibrations de réseau (7), (8), (9). Le terme de résistivité provenant du désordre des spins ioniques est constant dans le domaine paramagnétique (8); comme cela a été vérifié expérimentalement pour la série des métaux qui va de Gd à Lu (10), la résistivité paramagnétique dépend du spin ionique. On peut attribuer la diminution de la résistance à l'hydruration en partie au relâchement du couplage d'échange ions-électrons de conductibilité. Il apparaît que les rapports $(R/R_0)_t$ dépendent du nombre d'électrons de la bande incomplète $4f$. On remarque, en effet, que ces rapports $(R/R_0)_{300°C}$ pour les différents hydrures étudiés forment une suite décroissante de Ce à Sm.

L'électron de valence restant après la formation de l'hydrure MH_2, participe à la conductibilité électrique; après addition d'hydrogène cet électron contribue à la nouvelle liaison et parallèlement la densité électronique de la bande de conduction diminue : ceci explique l'augmentation relativement forte de la résistance électrique des hydrures des terres rares de compositions supérieures à MH_2.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) J. N. Daou, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1595.
(2) J. Daou et R. Viallard, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2050.
(3) B. Stalinski, *Bull. Acad. Pol. Sc.*, 5, 1957, p. 1001.
(4) F. H. Spedding, A. H. Daane et K. W. Hermann, *J. Metals*, 9, 1957, p. 895.
(5) R. N. R. Mulford et C. E. Holley Jr, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 1222.
(6) H. J. Albany, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2343.
(7) T. Kasuya, *Prog. Th. Phys.*, 16, 1956, p. 58.
(8) P. G. de Gennes et J. Friedel, *J. Phys. Chem. Solids*, 4, 1958, p. 71.
(9) P. G. de Gennes, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1836.
(10) G. S. Anderson et S. Legvold, *Phys. Rev. Let.*, 1, 1958, p. 322.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur une méthode originale pour éliminer l'effet perturbateur de l'acide chlorhydrique sur l'alcoolyse des chlorures organiques.* Note de MM. **Constantin Georgoulis, Jean Landais, Charles Prévost** et **Michel Siemiatycki**, présentée par M. Paul Pascal.

L'adjonction au milieu d'une pseudobase organique du type triaryl-2.4.6 pyrilium permet d'éliminer complètement l'hydracide formé au cours de la solvolyse, assurant ainsi un milieu réactionnel neutre et maintenant tout le chlore minéralisé sous une forme accessible à la mesure.

Deux d'entre nous ont signalé (¹) les perturbations profondes apportées par l'éthérification chlorhydrique du solvant à l'étude cinétique de l'alcoolyse des chlorures organiques, l'entité accessible à la mesure étant le chlore minéralisé en fonction du temps. Une méthode mathématique avait été proposée pour calculer néanmoins la constante de vitesse à partir de la courbe expérimentale perturbée.

Cette perturbation apportée par l'hydracide n'est pas uniquement de nature cinétique. En effet, dans certains cas, l'acidification du milieu réactionnel peut modifier la structure soit des produits de départ, soit des produits formés au cours de la réaction. Il paraissait donc utile de chercher un réactif capable de fixer l'acide chlorhydrique au fur et à mesure de sa formation, mais ce problème, souvent envisagé par les expérimentateurs, n'avait jamais reçu de solution satisfaisante.

En effet, l'adjonction de composés minéraux insolubles tels qu'un oxyde ou un carbonate métallique est inefficace ou n'est qu'imparfaitement efficace, du fait de l'hétérogénéité du milieu.

Les accepteurs d'hydracide solubles dans l'alcool ont, le plus souvent, un pouvoir nucléophile très supérieur à celui du solvant; c'est en particulier le cas de toutes les bases azotées qui agissent sur les chlorures organiques par une réaction du second ordre qui concurrence, même aux très faibles concentrations, la réaction d'alcoolyse.

Il avait été montré (¹) que des bases organiques, telles que les γ-pyrones, sans action sur les chlorures organiques, réduisent sensiblement la perturbation indésirable, mais n'arrivent pas à l'annuler. En effet, les γ-pyrones sont des bases trop faibles pour fixer irréversiblement l'acide chlorhydrique.

Il s'agissait en fait de faire appel à un composé dénué de tout pouvoir nucléophile et capable de fixer irréversiblement l'ion H^+ sans faire disparaître l'ion Cl^-. Nous avons fait appel à la dicétone éthylénique φ—CO—CH=C (φ)—CH$_2$—CO— φ pseudobase du cation

laquelle, en présence de HCl conduit très rapidement et irréversiblement au chlorure de ce cation avec élimination d'une molécule d'eau ([2]), ([3]).

L'expérience a rigoureusement confirmé ces prévisions.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus dans l'éthanolyse de deux chlorures organiques à T = 80° C et concentration N/100. Cette faible concentration a été choisie pour éviter toute modification de la vitesse de la réaction soit par effet de sel soit par l'eau libérée au cours de la formation du sel de pyryllium.

Alcoolyse du chloro-2 méthyl-2 dodécane

	sans adjuvant.		avec adjuvant.	
Temps (mn).	Cl % minéralisé.	$K_1.10^4$ (mol.g.l.s^{-1}).	Cl % minéralisé.	$K_1.10^4$ (mol.g.l.s^{-1}).
15	36	4,98	37	5,17
30	58	4,81	60,5	5,16
45	69,5	4,41	75,5	5,18
60	76	3,97	84,5	5,18
90	78	2,31	94	5,18
120	75	1,93	–	–

Alcoolyse du chlorure de benzyle

	sans adjuvant.		avec adjuvant.	
Temps (h).	Cl % minéralisé.	$K_1.10^6$ (mol.g.l.s^{-1}).	Cl % minéralisé.	$K_1.10^6$ (mol.g.l.s^{-1}).
5	8,5	4,86	9,5	5,37
10	15	4,47	17	5,33
15	20	4,09	24,5	5,22
20	24	3,81	31,5	5,27
25	26	3,33	37,5	5,34
30	27	2,90	43,5	5,30
40	27	2,18	53,5	5,32
50	26	1,67	62	5,38
65	24	1,17	71,5	5,35
95	17	0,55	83	5,28

Ces nombres montrent que la perturbation cinétique dépend en premier lieu du rapport des constantes de vitesse de l'éthérification du solvant et de l'alcoolyse du chlorure utilisé ([1]). Elle est faible pour une alcoolyse rapide (cas du chloro-2 méthyl-2 dodécane). Elle est très grande pour une alcoolyse lente (cas du chlorure de benzyle).

Nous sommes donc en possession d'une méthode qui nous permettra de reprendre avec une précision accrue les divers travaux sur l'alcoolyse des éthers halohydriques qui, jusqu'ici étaient souvent entachés de doute, soit dans la détermination de la constante de vitesse, soit dans la détermination de la nature des produits formés.

La pseudo-base étant incolore et le sel de pyrylium coloré et fluorescent,

on peut même envisager de suivre l'évolution cinétique d'une alcoolyse par une méthode colorimétrique ([3]).

On peut donc conclure aussi de la perfection de l'ordre 1 des courbes d'alcoolyse avec adjuvant que l'ion Cl^- n'a aucune action sur l'alcool, et que l'éthérification de ce dernier par l'acide chlorhydrique est exclusivement imputable à l'ion H^+. Si à l'heure présente personne ne doute de cette affirmation, notre expérience en donne la seule démonstration directe incontestable.

([1]) Ch. Prevost et C. Georgoulis, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1483.
([2]) J. A. Berson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 359.
([3]) R. Lombard et J. P. Stephane, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1458.

(*Laboratoire de chimie organique I, Sorbonne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Diffusion de quelques métaux en solution diluée dans l'uranium.* Note (*) de M. **Michel Mossé**, Mlle **Viviane Lévy** et M. **Yves Adda**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au moyen d'expériences effectuées en système hétérogène, on a étudié la diffusion du fer, du nickel, du chrome et du silicium dans l'uranium. En comparant les constantes de diffusion déterminées dans ce travail à celles déjà obtenues dans des études antérieures, on montre que le coefficient de diffusion diminue quand le rayon atomique du soluté augmente.

La corrélation entre les constantes de diffusion à l'état solide et les propriétés physiques des métaux, notamment le rayon atomique et la valence, a été étudiée par différents auteurs (1), (2), (3). Nous avons essayé de mettre en évidence une telle corrélation dans le cas de la diffusion d'éléments métalliques en solution diluée dans l'uranium en phase γ.

On a déterminé les coefficients de diffusion du fer, du nickel, du chrome et du silicium en solution diluée dans l'uranium γ au moyen d'expériences en système hétérogène, par une méthode analogue à celle utilisée précédemment par Bückle (4). Les couples de diffusion ont été réalisés suivant une méthode déjà décrite (5). Ils sont constitués de deux plaquettes de 1 cm² de surface, l'une d'uranium pur et l'autre d'alliage UA (A étant l'élément

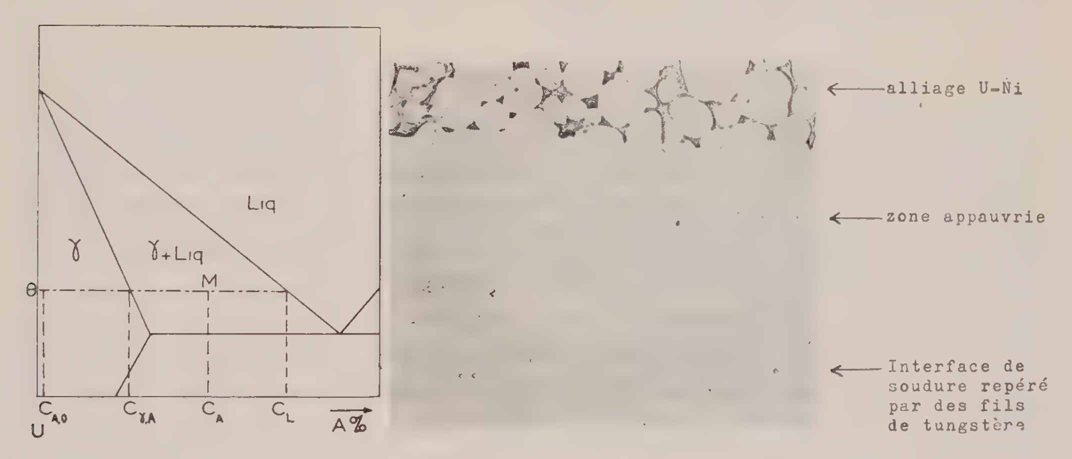


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 2. — Diffusion uranium-nickel (16 h, 900°). Trempe eau (G × 70).

d'addition). La valeur de la concentration C_A de l'élément A dans l'alliage, comprise entre 2 et 6 atomes %, est choisie de telle sorte que l'alliage UA se trouve à la température θ du traitement de diffusion, dans le domaine biphasé γ + liquide (*fig.* 1). Si l'on soumet de tels couples à un traitement de diffusion de durée t à des températures θ comprises entre 790 et 1055° C, on constate après trempe depuis θ la présence d'une zone d'épaisseur ε appauvrie en liquide solidifié (*fig.* 2). On montre que la valeur de ε est liée au coefficient de diffusion D (supposé ne pas varier avec la concen-

tration) par la relation

$$\varepsilon = 2\gamma_D\sqrt{Dt}, \tag{1}$$

où γ_D est une constante définie par l'équation

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\,\frac{C_{\gamma,A} - C_{A,0}}{C_A - C_{\gamma,A}} = \gamma_D \exp(\gamma_D^2)\,[(1 + \Theta(\gamma_D)] = \varphi(\gamma_D). \tag{2}$$

avec $\Theta(u) = 2/\sqrt{\pi}\int_0^u \exp(-z^2)\,dz$ où z est une variable d'intégration.

$C_{\gamma,A}$ est la limite de solubilité de l'élément d'addition A dans l'uranium γ à la température θ du traitement de diffusion et $C_{A,0}$ la teneur en

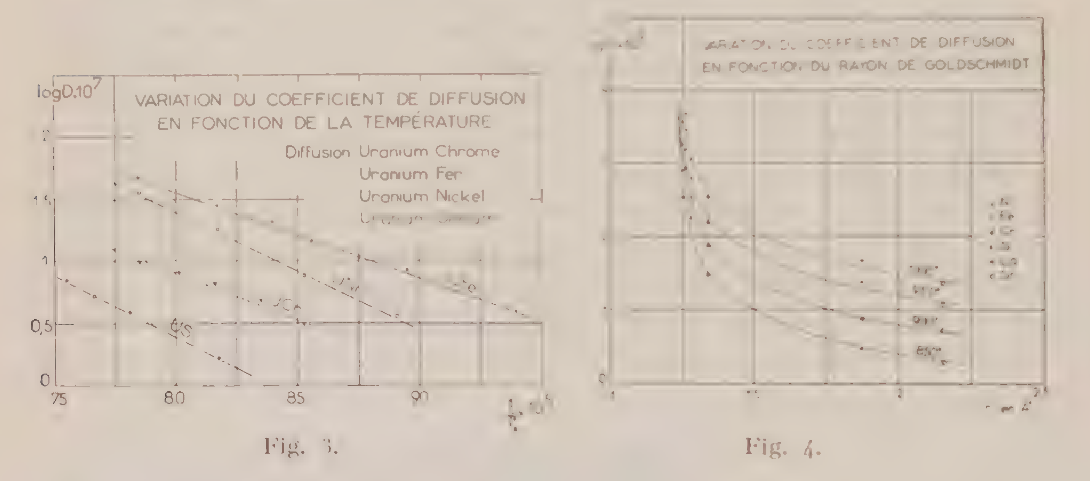


Fig. 3.

Fig. 4.

élément A de l'uranium « pur ».

Les concentrations $C_{\gamma,A}$ C_A et $C_{A,0}$ étant connues, on calcule d'après (2) la valeur de $\varphi(\gamma_D)$. La valeur de γ_D est alors déduite graphiquement de la courbe représentant la variation de $\varphi(\gamma_D)$ en fonction de γ_D. Connaissant γ_D, t et ε, on calcule D d'après la relation (1).

Cette méthode, appliquée en toute rigueur lorsque la deuxième phase est liquide, peut être également utilisée si celle-ci est solide à condition que la vitesse de dissolution des précipités soit supérieure à la vitesse de diffusion. Nous avons montré dans le cas du fer et du silicium, au moyen d'expériences effectuées au-dessous du palier eutectique (cas du silicium) ou péritectique (cas du fer), que la mesure des coefficients de diffusion n'est pas influencée par la présence de deux phases solides.

Les résultats obtenus pour la diffusion du fer, chrome, silicium et nickel dans l'uranium sont les suivants :

D ($cm^2.s^{-1}$). T(C°)..	790.	850.	900.	925.	950.	975.	1000.	1030.	1050.
Ni.........	–	$3{,}6.10^{-7}$	$7{,}1.10^{-7}$	–	$1{,}8.10^{-6}$	–	$3{,}7.10^{-6}$	–	–
Fe.........	4.10^{-7} (*)	$8{,}7.10^{-7}$	$1{,}6.10^{-6}$	$2{,}1.10^{-6}$	$2{,}8{,}10^{-6}$	–	$4{,}8.10^{-6}$	–	–
Cr.........	–	–	$3{,}1.10^{-7}$	$5{,}0.10^{-7}$	$6{,}7.10^{-7}$	8.10^{-7}	$9{,}4.10^{-7}$	–	–
Si.........	–	$2{,}9.10^{-8}$ (*)	$7{,}5.10^{-8}$ (*)	–	$1{,}6.10^{-7}$ (*)	–	$3{,}5.10^{-7}$	$5{,}2.10^{-7}$	7.10

(*) Mesures effectuées au-dessous du palier eutectique ou péritectique.

Les courbes représentant les variations du logarithme du coefficient de diffusion en fonction de l'inverse de la températurs absolue étant des droites, nous avons pu calculer l'énergie d'activation Q et le facteur de fréquence D_0 du phénomène pour chaque système (*fig.* 3).

Les valeurs trouvées sont groupées dans le tableau suivant, où nous avons fait figurer les résultats déjà publiés pour l'autodiffusion de l'uranium en phase γ ([6]) et la diffusion du strontium et du lanthane dans l'uranium ([7]) :

Élément d'addition.	Fe.	Cr.	Si.	Ni.	Sr.	La.	U.
Q (kc/mole).........	32	34	45	46	47	55,7	27,5
D_0 ($cm^2.s^{-1}$).........	1,3	0,7	20	$2,5.10^2$	2,38	$1,17.10^2$	$1,8.10^{-3}$

Nous constatons que :

— toutes les valeurs de Q et D_0 sont supérieures à celles trouvées pour l'autodiffusion;

— il n'y a pas de corrélation nette entre les valeurs de Q et D_0 et les propriétés physiques telles que le rayon atomique et la valence.

On note par contre, que, à une température donnée, le coefficient de diffusion des éléments d'addition étudiés diminue régulièrement quand le rayon atomique augmente (*fig.* 4); ceci semble confirmé par les études actuellement en cours sur la diffusion du samarium et du baryum dans l'uranium.

(*) Séance du 20 avril 1960.

([1]) D. Lazarus, *Phys. Rev.*, 93, n° 5, 1954, p. 973-976.
([2]) R. A. Swalin, *Act. Métall.*, 5, n° 8, 1957, p. 443-448.
([3]) D. Turnbull et R. E. Hoffmann, *Act. Métall.*, 7, n° 6, 1959, p. 407-410.
([4]) H. Buckle et J. Descamps, *Rev. Mét.*, 58, n° 8, 1951.
([5]) Y. Adda, J. Philibert et H. Faraggi, *Rev. Mét.*, 54, n° 8, 1957, p. 597.
([6]) Y. Adda et A. Kirianenko, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 744-746.
([7]) Y. Adda, V. Levy, Z. Hadari et J. Tournier, *Rev. Mét.* (à paraître en 1960).

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Diffusion et sédimentation de chaînes macromoléculaires en solvant θ.* Note (*) de MM. **Stanislav Klenine**, **Henri Benoit** et **Michel Daune**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Dans des solutions de macromolécules en solvant θ on a étudié l'influence de la concentration sur les résultats de diffusion et de sédimentation. On met en évidence une différence importante entre les phénomènes hydrodynamiques mis en jeu dans les deux méthodes. Leur interprétation et leur étude systématique doivent apporter des renseignements nouveaux sur la structure des molécules en chaînes.

Dans toutes les méthodes hydrodynamiques d'étude de solutions macromoléculaires il faut tenir compte de la non-idéalité des solutions ainsi que des variations du coefficient de frottement moléculaire f avec la concentration c par suite des perturbations de l'écoulement du fluide autour des molécules dissoutes.

Flory [1] a montré qu'on peut trouver en général un solvant tel qu'on puisse considérer la solution de polymère comme idéale jusqu'à une concentration relativement élevée (solvant θ). Dans un tel solvant les constantes de diffusion et de sédimentation D et s sont liées à f par les relations

$$D=\frac{kT}{f}; \qquad s=\frac{m^*}{f},$$

où m^* désigne la masse apparente de la molécule. C'est uniquement dans ce cas qu'on peut comparer la variation de D et de s avec c. C'est ce que nous avons essayé de vérifier en étudiant trois échantillons soigneusement fractionnés de polyméthacrylate de butyle en solution dans l'alcool isopropylique à 22° C, de masses respectives 5.10^4, $1,8.10^6$ et $8,5.10^6$. Les mesures de diffusion de la lumière ont confirmé que dans ces solutions le second coefficient de viriel est nul. La diffusion brownienne a été étudiée d'après la méthode de Daune-Freund-Scheibling [2] et les vitesses de sédimentation mesurées grâce à une ultracentrifugeuse « Spinco » modèle E disposant du système « RTIC » de régulation de température.

Résultats. — A. *Fraction de faible masse* (5.10^4) (*fig.* 1). — s et D ne varient pratiquement pas avec c entre 0,4 et 2 %, ce qui est conforme à la définition du coefficient de frottement. Mais il faut remarquer que ce résultat conduit à admettre que dans ce domaine de concentration les interactions hydrodynamiques sont négligeables.

Après avoir corrigé les valeurs de s pour tenir compte de la variation de densité et de viscosité du solvant avec la pression, on peut calculer M par la formule de Svedberg. On trouve ainsi $M \sim 45\,000$.

B. *Fraction de masse élevée* ($1,8.10^6$). — Les résultats sont cette fois très différents pour l'une et l'autre méthode.

Diffusion brownienne. — Entre 0,2 et 1 %, D est pratiquement constant (*fig.* 2). Ceci confirme des résultats obtenus antérieurement par l'un de

nous pour des concentrations plus faibles et en utilisant une méthode différente [3].

Étant donnée la taille des molécules un calcul rapide montre qu'à partir de 0,3 % les pelotes sont enchevêtrées. Il est remarquable que même à des concentrations de l'ordre de 1 % cet enchevêtrement n'influe pas sur la vitesse de diffusion, chaque molécule se déplaçant dans le solvant comme si elle était seule.

Sédimentation. — Pour une vitesse de rotation de 42 040 t/mn on observe une variation considérable de s avec c (*fig.* 2). Cependant en utilisant la valeur s_0 extrapolée à $c = 0$ et la valeur de D précédemment déterminée on trouve une masse moléculaire de $1,75.10^6$, ce qui est en excellent accord avec les résultats de la diffusion de la lumière.

Deux comportements aussi différents à concentration finie suggèrent

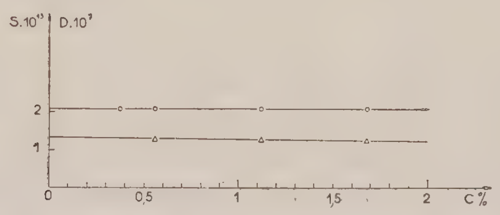


Fig. 1. — Variation de D (- o -) et de s (- Δ -) avec c pour la masse moléculaire de 50 000.

deux mécanismes distincts pour l'écoulement dans la diffusion et la sédimentation.

Comme la vitesse relative u de déplacement des molécules et du solvant est très différente dans les deux phénomènes, nous avons cherché à faire varier u en modifiant la vitesse de rotation de l'ultracentrifugeuse. Sur la figure 3 sont portées les différentes courbes $s(c)$ obtenues pour chacune des vitesses. Lorsque u décroît, la variation de s avec c est de plus en plus faible. L'extrapolation à vitesse nulle doit conduire à des valeurs de s indépendantes de c, c'est-à-dire à un résultat comparable à celui obtenu dans l'étude de D.

Interprétation des résultats. — En aucun cas on ne peut interpréter cet effet par l'influence de la pression hydrostatique qui d'ailleurs devient négligeable à partir de 17 500 t/mn.

Il paraît raisonnable d'admettre deux types d'explication suivant la grandeur de u.

Dans le cas des vitesses très faibles (diffusion) chaque molécule passe par un grand nombre de configurations avant que son centre de gravité se soit déplacé de façon appréciable. Elle se comporte donc comme une particule unique non solidaire de ses voisines.

Dans le cas des vitesses élevées (sédimentation) l'ensemble des pelotes se comporte comme un système perméable formant un bloc auquel on peut appliquer les lois de l'écoulement dans les milieux poreux. Si cette

hypothèse est exacte s doit être indépendant de la masse moléculaire à partir d'une certaine concentration.

En étudiant dans les mêmes conditions la fraction la plus lourde ($8,5.10^6$) on obtient pratiquement à partir de 1 % les mêmes valeurs de s que pour la fraction de masse $1,8.10^6$, tandis qu'au-dessous de cette concentration

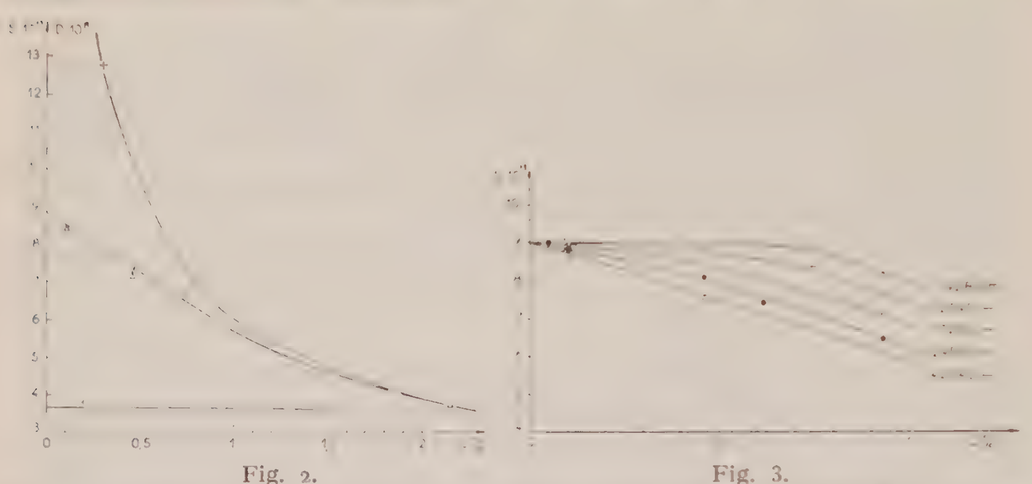


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Variation de D (- o -) et de s (- Δ -) avec c pour la masse moléculaire de $1,8.10^6$, variation de s avec c (+) pour la masse de $8,5.10^6$.

Fig. 3. — Variation de s avec c pour la masse de $1,8.10^6$, en fonction de la vitesse de rotation.

s augmente considérablement.

Ceci suggère l'existence d'une loi limite de variation de s avec c, indépendante de la masse moléculaire et atteinte d'autant plus vite que cette dernière est plus élevée. La détermination de cette loi doit fournir des renseignements nouveaux sur l'encombrement des éléments structuraux engagés dans les chaînes macromoléculaires.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell, 1953.

(2) M. Daune, L. Freund et G. Scheibling, *J. Chim. Phys.*, 1957, p. 924.

(3) V. Tsvetkov et S. Klenine, *J. Techn. Phys. U. R. S. S.*, 11, 1959.

(*Institut des Hauts Polymères de l'Académie des Sciences, Leningrad; Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Utilisation de traceurs radioactifs dans la détermination du taux d'hydratation de la cellulose par la méthode des restes.* Note de M. **Bertrand Bloch**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La méthode des restes avec utilisation comme corps-témoin du cobalticyanure de potassium contenant du cobalt radioactif, a mis en évidence la possibilité de formation, suivant la concentration des solutions aqueuses, de deux hydrates de la cellulose native.

Dans une précédente Note [1], nous avons exposé une nouvelle technique expérimentale de la méthode des restes, destinée à l'étude de l'hydratation de polymères insolubles dans l'eau. La pratique de cette méthode est rendue plus rapide en utilisant un corps radioactif pour marquer la phase liquide imbibant le polymère.

La méthode des restes, telle qu'elle avait été préconisée par Champetier [2] avait permis de déterminer, pour la cellulose native, un hydrate contenant 1 mol d'eau par motif cellobiose. Mais l'utilisation des méthodes classiques d'analyse chimique nécessitait l'emploi de solutions fortement concentrées. Nos mesures ont mis en évidence un hydrate différent, contenant 2 mol d'eau par motif celloglucane; mais du fait que les techniques de radioactivité nous permettent des concentrations bien plus faibles, nous avions émis l'hypothèse que cette différence de concentration était responsable de la différence d'hydratation, hypothèse que les travaux de Néel [3] sur le même sujet rendaient vraisemblable. C'est cette hypothèse que nous avons tenté de vérifier dans le présent travail par la détermination des taux d'hydratation de la cellulose native en fonction des concentrations des solutions. Ces concentrations sont ajustées par adjonction à la solution de sel radioactif, de quantités variables du sel non radioactif de même nature.

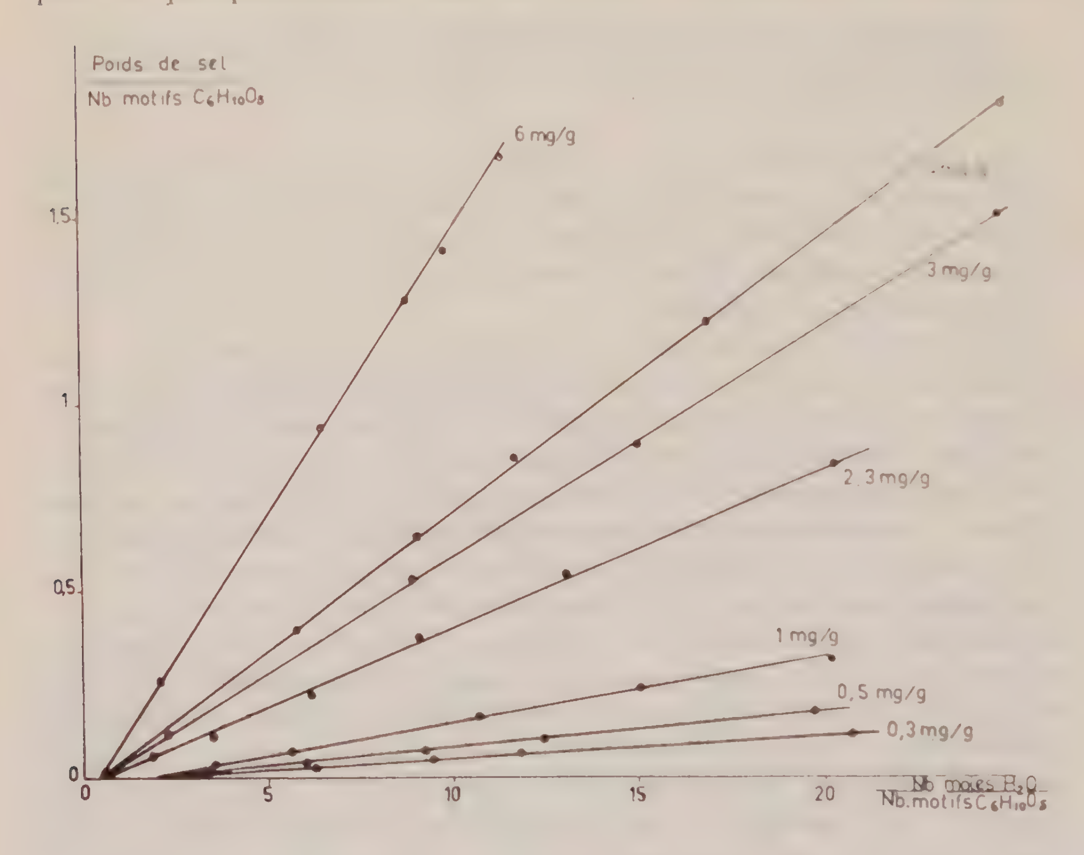
Partie expérimentale. — Le sel utilisé est le cobalticyanure de potassium, sel dont le cobalt, complexé sous forme d'anion, n'est pas fixé chimiquement par la cellulose.

Les mesures d'activité sont faites directement sur le rayonnement γ traversant la paroi de l'appareil à essorer, constitué par un petit cylindre en acier inoxydable dans lequel la cellulose est pressée à l'aide d'un piston de laiton perforé. De fortes pressions sont applicables à cet appareil à l'aide d'une petite presse hydraulique.

La technique opératoire est identique à celle qui a été décrite précédemment.

Le poids de sel par motif celloglucane, calculé à partir des activités, est porté en fonction du nombre de molécules d'eau par motif présentes à chaque stade d'essorage. Les concentrations sont repérées par les poids d'extrait sec des solutions évaporées à 80°.

Résultats. — Les droites obtenues pour les diverses concentrations convergent sur l'axe des quantités d'eau, aux points correspondant, soit au taux d'hydratation $(2C_6H_{10}O_5, H_2O)_n$ si la concentration est supérieure à 1 mg de sel par gramme de solution, soit au taux d'hydratation $(C_6H_{10}O_5, 2H_2O)_n$ si elle est inférieure. La transition est assez brusque pour ne pas permettre la mise en évidence d'hydrates intermédiaires.



L'hydrate à 1 mol d'eau par motif cellobiose déjà indiqué par Champetier ([2]) est ainsi retrouvé par cette méthode. En ce qui concerne le produit correspondant à une hydratation de 2 mol d'eau par motif celloglucane, il peut s'agir, soit d'un autre hydrate défini, soit d'une dissymétrie de répartition due à un équilibre de Donnan, mise en évidence aux faibles concentrations.

([1]) B. Bloch, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1601.
([2]) G. Champetier, *Ann. Chim.*, 20, 1933, p. 5.
([3]) J. Néel, *Ann. Chim.*, (13), 2, 1957, p. 370.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., Bellevue.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Réactions d'isomérisation catalysées par les chlorures métalliques en solution aqueuse chlorhydrique.* Note de MM. **Lucien Bonnot, Robert Jenny**, présentée par M. Paul Pascal.

En utilisant certains chlorures métalliques en solution aqueuse chlorhydrique comme catalyseurs d'isomérisation des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, leur activité catalytique et leur sélectivité peuvent être plus élevées qu'en milieu anhydre.

Les chlorures métalliques dissous en solution aqueuse chlorhydrique ayant montré une activité catalytique dans l'alcoylation des hydrocarbures aromatiques [1] et aliphatiques [2], nous les avons essayés pour d'autres réactions dans lesquelles on a utilisé jusqu'à présent des chlorures anhydres. Ce type de catalyseur a ainsi montré son efficacité dans l'isomérisation des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. L'étude a prouvé que la solution chlorhydrique possède une activité et une sélectivité bien souvent supérieures à celles présentées par le chlorure anhydre.

Le composé à isomériser est additionné de 1 % d'initiateur comme dans les procédés classiques. Dans les exemples donnés, l'initiateur est le chlorure de butyle tertiaire. L'hydrocarbure est alors agité avec le catalyseur dans un autoclave ou en tube scellé maintenu à la température choisie. A la fin de la réaction, la phase organique est séparée du catalyseur aqueux par décantation, lavée à la soude et à l'eau, séchée et analysée soit par chromatographie en phase gazeuse, soit par spectrométrie infrarouge.

Les exemples suivants montrent quelques-uns des résultats obtenus avec les chlorures ferrique, zincique et stannique.

Isomérisation du butane normal par le chlorure ferrique. — Le butane normal à l'état liquide et un volume égal de catalyseur constitué par $FeCl_3$—$2H_2O$ sont placés dans un autoclave sous une pression d'acide chlorhydrique de 42 kg/cm². En plus de son action chimique, cette pression maintient le butane liquide dans les conditions de l'essai. Le mélange est porté à 100° C et agité pendant 10 mn à cette température. Après refroidissement à — 65° C, on élimine l'acide gazeux et l'on sépare la phase organique liquide du catalyseur solidifié. L'évaporation, à la température ambiante, de la phase organique donne un gaz qui est analysé par chromatographie sur une colonne au tétraisobutylène. Ce gaz est un mélange de 82 % de butane normal et 18 % d'isobutane.

Isomérisation de l'o-xylène par le chlorure de zinc. — L'*o*-xylène est agité à une température de 200° C pendant 4 h, en présence du catalyseur constitué par $ZnCl_2$-1,25 H_2O saturé d'acide chlorhydrique sous la pression normale. La phase organique décantée, lavée et séchée est analysée par spectrométrie infrarouge. Elle est constituée par le mélange des trois xylènes, l'isomère para représentant les 10 % et l'isomère méta les 5 %.

Dans les mêmes conditions, mais avec le chlorure de zinc anhydre, nous n'avons pas obtenu d'isomères, mais de très faibles quantités de produits de constitution non élucidée.

Isomérisation de l'o-xylène par le chlorure stannique. — L'o-xylène traité dans les mêmes conditions que l'exemple précédent, mais avec le catalyseur obtenu par la saturation avec l'acide chlorhydrique sous pression normale et à la température ambiante de la solution $SnCl_4$—$4H_2O$, nous a conduit à un mélange de xylènes isomères contenant 22 % de forme para et 30 % de forme méta. Dans ces mêmes conditions, le chlorure stannique anhydre donne des résultats identiques à ceux obtenus avec le chlorure de zinc anhydre.

Isomérisation du cyclohexane par le chlorure de zinc. — Le cyclohexane agité pendant 6 h à 150° C avec une solution aqueuse chlorhydrique de chlorure de zinc obtenue par saturation par HCl dans les conditions normales de la solution $ZnCl_2$—1,25 H_2O, conduit à un mélange de cyclohexane et de 15 % de méthylcyclopentane. Avec le chlorure de zinc anhydre on n'obtient pas cet isomère, mais des produits de réaction plus profondément modifiés. L'analyse infrarouge semble indiquer que le plus abondant de ces produits est le méthyl-2 pentane qui constituerait environ les 30 % de la phase organique.

Isomérisation du mésitylène par le chlorure de zinc. — Le catalyseur obtenu par saturation par l'acide chlorhydrique à la pression normale de la solution $ZnCl_2$—1,25 H_2O isomérise en 6 h et à 250° C, le triméthyl-1.3.5 benzène. On obtient à côté du produit de départ 10 % de triméthyl-1.2.3 benzène et 30 % de triméthyl-1.2.4 benzène.

L'étude en cours a pour but de préciser l'influence des divers paramètres sur la vitesse de réaction, la nature et le rapport des isomères formés et l'apparition de résidus. Il apparaît déjà que l'excès de catalyseur par rapport à la phase organique favorise la vitesse de réaction et diminue le pourcentage de décomposition. D'autre part, si la présence d'acide chlorhydrique paraît indispensable, il semble par contre que l'augmentation de sa concentration, obtenue en utilisant l'acide chlorhydrique liquéfié avant fermeture de l'autoclave, favorise la décomposition des produits sans changer les proportions d'isomères.

(1) R. Jenny, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3477; 248, 1959, p. 3555.
(2) L. Bonnot et R. Jenny, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1855.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une méthode d'obtention du chlorure de thiotrithiazyle*, Cl (S_4N_3). Note de M. **Henri Garcia-Fernandez**, présentée par M. Paul Pascal.

Le radical thiotrithiazyle $(S_4N_3)^{\cdot}$ est connu depuis 1880, époque à laquelle E. Demarçay [1] a obtenu plusieurs de ses sels. Plus tard, d'autres auteurs ont confirmé cette formule et établi une structure cyclique [2], [3]. On ne connaît que très peu de réactions chimiques donnant lieu à la formation des sels de ce radical. On décrit une méthode inédite d'obtention du chlorure $Cl(S_4N_3)$ par réaction entre le monochlorure de selenium, Se_2Cl_2 et le sulfure d'azote, S_4N_4 en présence d'un solvant organique.

E. Demarçay a appelé chlorure de thiotrithiazyle Cl (S_4N_3), le composé qu'il a préparé pour la première fois en faisant réagir le S_4N_4 et le Cl_2S_2, en présence de chloroforme. Cette réaction peut être exprimée par l'équation suivante :

(A) $$3S_4N_4 + 2Cl_2S_2 \rightarrow 4S_4N_3Cl.$$

Elle est d'ailleurs exothermique et donne un composé se présentant sous forme de petites tablettes d'un jaune éclatant, stables à l'air sec et très solubles dans l'eau, mais insolubles dans la plupart des solvants organiques ; les solutions dans l'eau s'hydrolisent assez rapidement avec décomposition. Le Cl (S_4N_3) se comporte comme un véritable sel. Le radical S_4N_3. possède une structure cyclique [2], [3], qu'on peut représenter



X

Dans l'électrolyse des solutions de Cl (S_4N_3) dans la pyridine on observe la formation, dans le compartiment anodique, de deux sulfures d'azote S_4N_4 et S_4N_2. Le groupe $S_4N_3^{\cdot}$ migre donc vers l'anode où, vraisemblablement, il se dismute suivant l'équation [6]

$$2S_4N_3^{\cdot} \rightarrow S_4N_4 + S_4N_2$$

Des trois procédés de préparation du Cl (S_4N_3) décrits dans la littérature chimique, les deux premiers sont basés sur la réaction entre le S_4N_4 d'une part, et le Cl_2S_2 ou le chlorure de thionyle, d'autre part. Ces deux procédés qui donnent des rendements de l'ordre de 90 %, fournissent un corps qui, d'après Muthmann [2] est souillé de polymères très difficiles à séparer par cristallisation. Seule, la réaction entre le S_4N_4 et le chlorure d'acétyle fournit un corps pur, mais avec un rendement faible [4], [5] qui ne dépasse guère 8 %.

TABLEAU I.

$(S_4N_3)Cl$ pur.		Poudre microcristalline obtenue.		Sélénium hexagonal.		S_4N_4.	
I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).
t fa	8,41	fa	8,41				
t fa	7,62	fa	7,62				
						mo	6,32
						mo	6,06
t fa	6,10 / 5,70						
mo	5,33	mo	5,36				
						fa	5,06
mo	4,97	mo	4,97				
mo	4,71					fo	4,76
						fo	4,61
mo	4,57	mo	4,52				
						mo	4,39
fo	4,32	fa	4,32				
mo	4,03	fa	4,03				
						fa	3,70
						fa	3,61
fo	3,85 / 3,55	fo	3,79	fo	3,79		
		fa	3,55				
fa	3,45 / 3,34	fa	3,39				
fo	3,22	mo	3,22				
						mo	3,61
fo	3,16	mo	3,16			t fa	3,02
		fa	3,015	t fo	3,015		
mo	3,07						
						fa	2,88
fa	2,95						
						fo	2,77
fo	2,752	fo	2,752			mo	2,61
fa	2,66					fa	2,36
						fa	2,24
mo	2,53						
		fa	2,189	fa	2,190		
mo	2,10					fa	2,10
		mo	2,074	mo	2,083		
		mo	2,003	fa	2,003		
						fa	2,02
mo	1,93	fa	1,939			fa	1,92
						fa	1,87
		t fa	1,893			fa	1,81
		mo	1,773	fa	1,773		
mo	1,733	mo	1,733				
		mo	1,640	fa	1,645		
mo	1,583	mo	1,583				
				fa	1,513		

Par analogie avec la réaction A, on peut envisager la formation du Cl (S_4N_3) par réaction, en présence de chloroforme, entre le Cl_2Se_2 et le S_4N_4. Dans ces conditions, il se forme un précipité microcristallin de couleur mauve qui est constitué, en sa plus grande partie, comme nous le verrons plus loin, par des microcristaux de (S_4N_3) Cl.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Dans un ballon à fond rond, de 250 ml de capacité, muni d'un réfrigérant à reflux, on place une solution de 6 g de Cl_2Se dans 50 ml de chloroforme bidistillé et 50 ml de tétrachlorure de carbone pur, on ajoute 9 g de cristaux de S_4N_4 et l'on chauffe au bain-marie à 45° pendant 20 mn; on laisse en repos pendant 1 h, on décante et l'on recueille le précipité dans un filtre de Büchner.

Analyse radiocristallographique. — Le précipité microscristallin obtenu a été tout d'abord examiné aux rayons X suivant la technique de Debye et Scherrer avec anticathode de cuivre. Nous avons appliqué la méthode dite de comparaisons. Ce diagramme a été comparé avec celui donné dans les mêmes conditions par le S_4N_3Cl pur d'une part, et par le sélénium hexagonal, d'autre part. L'analyse a été complétée par le diagramme du S_4N_4 cristallin. Les résultats figurent dans le tableau I :

L'examen du tableau montre que la poudre microcristalline obtenue est composée d'un mélange de (S_4N_3) Cl et du sélénium hexagonal. Les raies observées concordent assez bien avec celles données par l'un ou l'autre de ces corps. Le S_4N_3Cl pur donne un diagramme plus fourni, ce qui indiquerait la présence de cristaux mieux formés donnant un spectre sans interférences. L'absence de raies attribuable au S_4N_4 prouve que tout le S_4N_4 utilisé a réagi.

L'examen au microscope polarisant confirme ces résultats; en effet, on observe la présence de microcristaux de sélénium de 1 à 12 μ de diamètre. On observe aussi de gros amas microcristallins de (S_4N_3) Cl.

La réaction peut donc être exprimée par l'équation

(B) $$2\,S_4N_4 + Cl_2Se_2 \rightarrow 2\,(S_4N_3)Cl + 2\,Se + N_2\nearrow.$$

Si l'on apporte un excès de Cl_2Se_2 dans la réaction B et qu'on utilise le chlorure de thionyle comme solvant, de fines aiguilles se forment; elles seraient constituées par une association du Cl (S_4N_3) formé et de Cl_2Se_2 en excès [6].

(1) E. DEMARÇAY, *Comptes rendus*, 91, 1880, p. 854 et 91, 1880, p. 1066.
(2) W. MUTHMANN et E. SEITER, *Ber*, 1, 1891, p. 677.
(3) M. GŒRING et D. SCHUSTER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 2, 1953, p. 281.
(4) P. PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, Paris, 3, 1933, p. 345.
(5) A. MEWSEN, *Ber.*, 64, 1931, p. 2305 et 65, 1932, p. 1724.
(6) H. GARCIA-FERNANDEZ, Travaux en cours.

(Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise, Service de Chimie.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la décomposition thermique de formiates et d'oxalates métalliques.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Dorémieux** et **André Boullé**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'étude de l'influence, déjà signalée, de la nature de l'atmosphère sur la décomposition thermique des oxalates de fer, cobalt et nickel a été étendue aux oxalates de manganèse, cuivre et zinc et aux formiates de ces six métaux. Un effet promoteur de l'oxygène observé pour C_2O_4Fe et C_2O_4Co se manifeste aussi pour C_2O_4Mn et les formiates de ces métaux.

Nous avons poursuivi nos recherches relatives à l'influence de la nature de l'atmosphère (air, N_2, O_2, CO_2) sur l'allure de la décomposition des oxalates de fer, cobalt et nickel [1] et nous les avons étendues à d'autres oxalates (Mn, Zn, Cu) et aux formiates de ces différents métaux.

Les sels ont été préparés : par précipitation (action d'oxalate d'ammonium sur des solutions de chlorure, sulfate, nitrate du métal M) par double décomposition entre une solution de sulfate $M\,SO_4$ et $Ba\,(H\,COO)_2$, enfin par action de l'acide formique sur le métal M. On obtient des dihydrates cristallisés sauf $Cu\,C_2O_4$ qui est anhydre à la température ordinaire; dans certains cas, suivant le mode de préparation, la cristallisation est plus ou moins parfaite; les produits les mieux cristallisés ont une stabilité thermique plus grande, l'observation est nette dans le cas des formiates de nickel et de cobalt.

Pour chacun des sels et en atmosphère d'oxygène deux modes de décomposition sont possibles :

1° en deux étapes, lors de chauffages suivant une loi linéaire (120 et 60°/h) la décomposition débute à une température θ_d se poursuit à vitesse lente jusqu'à une température θ à partir de laquelle elle devient rapide; la valeur de θ dépend des conditions opératoires : vitesse de chauffe, poids de l'échantillon, etc.;

2° en une étape, lors de chauffages isothermes au-dessous d'une température θ_m, $\theta_d < \theta_m < \theta$.

Signalons tout d'abord que, très souvent, au cours de chauffages dans l'air ou dans l'oxygène, la déshydratation n'est pas terminée lorsque la décomposition débute; un chauffage préliminaire dans un courant d'azote (la décomposition est fréquemment retardée en atmosphère inerte) permet d'obtenir le sel anhydre (formiates : Fe, Ni; oxalates : Fe, Ni, Zn).

L'abaissement $\Delta_1\theta$, déjà signalé, de la température θ_d de début de décomposition lorsque le chauffage est effectué dans l'oxygène au lieu d'azote est confirmé pour

$$Fe\,C_2O_4 : \quad \Delta_1\theta = 130° \ (150\text{-}280), \qquad Co\,C_2O_4 : \quad \Delta_1\theta = 50° \ (240\text{-}290)$$

et observé également pour

MnC_2O_4 : $\Delta_1\theta = 90°$ (215-305), $Fe(HCOO)_2$: $\Delta_1\theta = 130°$ (150-280);
$Co(HCOO)_2$: $\Delta_1\theta = 30°$ (205-235), $Mn(HCOO)_2$: $\Delta_1\theta = 90°$ (205-295).

Ces nombres correspondent à une vitesse de chauffe de 60°/h, et à une prise d'essai de 250 mg.

L'effet promoteur de l'oxygène ne s'observe pas pour NiC_2O_4, ZnC_2O_4, CuC_2O_4 et $Zn(HCOO)_2$, $Cu(HCOO)_2$ pour lesquels θ_d a les valeurs suivantes (aussi bien dans N_2 que dans O_2) : 290, 305, 255, 210 et 170°, mais aux températures supérieures à θ_d, la décomposition devient beaucoup plus rapide dans O_2 que dans N_2, sauf pour C_2O_4Zn. La même observation est faite au cours de chauffages isothermes; ainsi $Zn(HCOO)_2$ ($\theta_d = 210°$) est totalement décomposé en 4 h à 211° dans l'oxygène (la montée en température et l'établissement de la régulation étant effectués en atmosphère d'azote), alors qu'en 3 h à 213° dans l'azote il n'a perdu que 2 % de son poids.

Enfin, un effet inverse a lieu pour $Ni(HCOO)_2$ dont la décomposition débute 20° plus bas dans N_2 (170°) que dans O_2 (190°), la vitesse étant faible au début dans les deux cas; mais, à partir de 230° dans O_2, la réaction est instantanée; seul est visible, sur la courbe de perte de poids enregistrée à la thermobalance, le point le plus bas dont la position indique qu'on a obtenu à ce stade du métal pur; celui-ci s'oxyde immédiatement et la reprise de poids est en accord avec le passage de Ni à NiO. Au moins dans les conditions précédentes, le produit primaire de la décomposition semble être le métal.

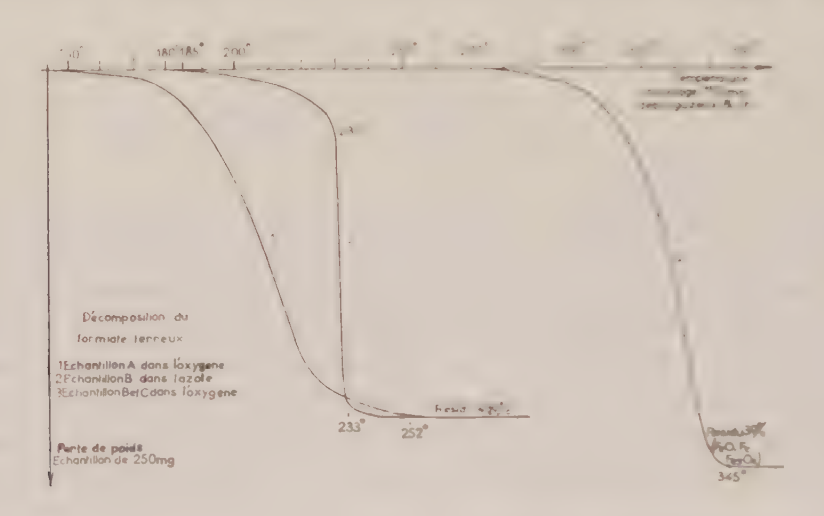
L'allure des courbes de pertes de poids, lorsqu'on opère dans l'oxygène, peut s'expliquer par un autochauffage du sel étudié dès qu'il commence à se décomposer à θ_d; sa température, par suite de la chaleur d'oxydation du métal libéré, s'élève plus vite que celle du four et atteint une valeur θ_r pour laquelle la décomposition devient très rapide (le four est alors à la température θ indiquée précédemment). La mesure de θ_r a été effectuée à l'aide d'un couple réalisé avec des fils fins (la soudure étant au sein de l'échantillon) dont la mise en place ne pertube pas l'enregistrement des pertes de poids. Un écart $\Delta_2\theta$ est effectivement mis en évidence, à partir de θ_d, entre la température du produit et celle du four; il augmente lentement jusqu'à ce que le produit soit à la température θ_r ($\Delta_2\theta = \theta_r - \theta$), mais ensuite il peut atteindre une centaine de degrés, car la vitesse de réaction devient alors très grande. Ainsi, pour $Fe(HCOO)_2$ (fraîchement préparé et chauffé à 60°/h), $\Delta_2\theta = 11°$, 1 mn avant de parvenir à $\theta_r = 230°$ et $\Delta_2\theta = 170°$ dès qu'on dépasse θ_r.

Avec FeC_2O_4, pour lequel $\theta_m = 195°$ (température minimale à partir de laquelle la décomposition a toujours lieu en deux étapes), deux chauffages isothermes ont été réalisés (la montée en température et la régulation étant toujours effectuées en atmosphère d'azote) :

1° à 189°, l'oxygène étant introduit à l'instant $t = 0$, $\Delta_2\theta = 11°$ à $t = 2$ mn, puis $\Delta_2\theta$ diminue lentement, cependant que la vitesse de réaction, maximale à $t = 0$, diminue également;

2° à 195°, à $t = 1$ mn, $\Delta_2\theta = 25°$ provoquant la décomposition rapide, $\Delta_2\theta$ atteint 100° en cours de réaction et lorsque celle-ci est terminée il est encore de 22°.

Les déterminations de vitesse initiale v_0 faites dans le cas de FeC_2O_4 avaient permis de constater que les variations de $\log v_0$ en fonction de $1/T$ n'étaient pas linéaires, ce qui laissait supposer que précisément la température du produit en cours d'évolution n'était pas celle de l'enceinte.



Dans le cas des formiates de fer et de zinc, le mode de préparation et l'âge des produits paraît avoir une influence. Ainsi pour $Fe(HCOO)_2$, provenant de l'attaque du métal par l'acide, on note, suivant qu'on utilise un échantillon : A fraîchement préparé ou B conservé 15 jours (sous vide, car le sel est instable à l'air) :

a. un abaissement de θ_d (280-260°) et de θ_f (320-300°) en atmosphère d'azote (courbe 2);

b. un relèvement de θ_d (150-185°) et de θ_f (180-230°) en atmosphère d'oxygène; l'effet promoteur de ce gaz est donc diminué pour un produit vieilli (courbes 1 et 3).

Quant au formiate ferreux obtenu par action de $FeSO_4$ sur $Ba(HCOO)_2$ (échantillon C) il se comporte comme les échantillons précédents vieillis (courbe 3). Des différences de structure physique peuvent expliquer ces observations.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) A. Boullé et J. L. Dorémieux, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2211.

(Laboratoire de Chimie, École des Mines, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la constitution de la néoruscogénine.* Note (*) de MM. **Jean Robert**, **Roger Vaupré** et **Gilbert Poiget**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'hydrolyse en milieu acide des saponosides du rhizome de *Ruscus aculeatus* (Petit Houx, Fragon) a permis à Sannié et Lapin [1] d'isoler, à côté de la ruscogénine ou hydroxy-1β diosgénine [2], une deuxième sapogénine qui ne serait autre, d'après ces auteurs, que l'isomère « normal » de la ruscogénine, c'est-à-dire l'hydroxy-1β yamogénine.

Cependant l'examen approfondi du spectre infrarouge du diacétate de néoruscogénine en solution dans le sulfure de carbone révèle les particularités suivantes qui nous paraissent difficilement conciliables avec la formule envisagée : présence d'une bande faible vers 1655 cm^{-1} qu'on ne peut attribuer à la double liaison Δ_5 à laquelle correspond normalement dans cette région une bande très faible située vers 1665 cm^{-1}, présence d'une bande forte vers 878 cm^{-1} qu'on ne retrouve dans aucun spectre d'acétate de sapogénine de la série « normale » [3], absence de la bande vers 850 cm^{-1} caractéristique de la série « normale » [3].

Ces anomalies spectrales pouvant s'expliquer par la présence d'une liaison éthylénique supplémentaire, nous avons soumis le diacétate de néoruscogénine à un essai d'hydrogénation; nous avons ainsi constaté qu'en présence de palladium sur noir ou sur sulfate de baryum, le diacétate de néoruscogénine fixe rapidement une molécule d'hydrogène tout en conservant, d'après son spectre infrarouge, sa double liaison Δ_5; cette constatation permet de conclure que la néoruscogénine possède, en plus de sa double liaison Δ_5, une autre double liaison éthylénique.

Du fait que la néoruscogénine s'isomérise facilement en pseudonéoruscogénine et conduit, par dégradation oxydante de celle-ci au même pregnadiène que la ruscogénine (le dihydroxy-1β, 3β céto-20 $\Delta_{5, 16}$-pregnadiène) [1], la double liaison supplémentaire doit se trouver dans le noyau F.

Le produit brut obtenu dans l'hydrogénation de cette double liaison du noyau F du diacétate de néoruscogénine se présente, d'après son spectre infrarouge, comme un mélange de diacétate de ruscogénine et d'une autre sapogénine diacétylée de la série « normale ». Cette dernière génine peut être isolée par cristallisations successives dans le méthanol et l'éthanol : F (bloc Kofler) 185°; $[\alpha]_D^{20}$ -89° ($c = 1$, chloroforme). Nous l'avons identifiée au diacétate d'hydroxy-1β yamogénine, c'est-à-dire à l'isomère « normal » du diacétate de ruscogénine, par les critères suivants :

a. son spectre infrarouge présente les caractères habituels des spectres des acétates de sapogénines de la série « normale » [3] à savoir : bandes vers 918 et 896 cm^{-1}, la première étant trois fois plus intense que la seconde, et bande vers 851 cm^{-1};

b. par chauffage prolongé au reflux avec de l'éthanol additionné d'acide chlorhydrique dans les mêmes conditions que pour l'isomérisation de la yamogénine en diosgénine ([illegible]), cette dihydronéoruscogénine s'épimérise en ruscogénine.

Le diacétate de néoruscogénine donne donc par hydrogénation deux isomères : le diacétate de ruscogénine de la série « iso » et le diacétate d'hydroxy-1β yamogénine de la série « normale »; comme l'isomérie entre les génines de la série « iso » et leur isomère de la série « normale » est due uniquement à une différence de configuration autour du carbone 25 (6), (7) il en résulte que la double liaison du noyau F de la néoruscogénine doit être attachée au carbone 25.

Afin de trancher entre les trois positions possibles de cette double liaison : Δ_{24}, Δ_{25}, $\Delta_{25(27)}$, nous avons ozonisé pendant 40 mn à — 15° le diacétate de néoruscogénine en utilisant le mode opératoire de Dœuvre (8); après hydrolyse de l'ozonide, un dosage colorimétrique a montré la formation d'environ une molécule de méthanal, alors qu'il ne s'en forme que 0,4 mol dans les mêmes conditions avec le diacétate de ruscogénine. Cette différence est suffisamment significative pour qu'on puisse conclure à l'existence d'une double liaison méthylénique $\Delta_{25(27)}$ dans la molécule de néoruscogénine.

Nous proposons donc la formule suivante pour la néoruscogénine :

Néoruscogénine

qui serait alors, en utilisant la nomenclature de Wall et Serota ([illegible]), le dihydroxy-1β, 3β 20α, 22β $\Delta_{5, 25(27)}$-spirostadiène.

Les réactions de dégradation suivantes nous ont permis de confirmer la structure méthylénique de la néoruscogénine :

a. L'oxydation par l'acide chromique de la pseudonéoruscogénine [F (bloc Kofler) 196-197°; $[\alpha]_D$ + 3° (*c* = 1, éthanol)] suivie d'une saponification en milieu alcalin donne, non pas de l'acide α-méthylglutarique dextrogyre ainsi que l'ont indiqué Sannié et Lapin ([illegible]), mais de l'acide α-méthylèneglutarique [F (bloc Kofler) 129-131°], identifié par son point de fusion et son spectre infrarouge à un échantillon préparé par synthèse selon Pechmann et Rohm (9).

b. L'oxydation par l'acide chromique du triacétate de pseudonéoruscogénine [F-(bloc Kofler) 77-79°; $[\alpha]_D^{20}$-13° (*c* = 1, éthanol)] suivie d'un

traitement par ébullition dans l'acide acétique d'après Cameron et coll. [10] donne l'acide acétoxy-5 méthylène-4 valérique ($É_{0,2}$ 93-95°) dont nous avons mis en évidence la structure méthylénique par l'identification du méthanal dans les produits d'hydrolyse de son ozonide ainsi que par sa transformation par saponification puis oxydation en acide α-méthylène-glutarique. La présence d'un ester allylique dans la molécule de cet acide acétoxy-5 méthylène-4 valérique a d'autre part été confirmée par son hydrogénolyse facile en acide acétique et acide isocaproïque.

La néoruscogénine est la première sapogénine connue possédant une double liaison dans le noyau F; on peut se demander toutefois si cette double liaison existe déjà dans la saponine du Petit Houx; nous pensons plutôt que, dans la plante, la saponine est hydroxylée en 25 et que, au tion avec création de la double liaison $\Delta_{25(27)}$; en effet, il n'est pas impossible cours de son hydrolyse sulfurique, l'hydroxyle en 25 subit une déshydrata- qu'on puisse trouver dans les végétaux des sapogénines hydroxylées en 25 puisqu'on en connaît déjà au moins une dans le règne animal : l'isocholégénine, isolée de la bile de bœuf [11].

(*) Séance du 25 avril 1960.

(1) C. Sannié et H. Lapin, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1237.
(2) W. R. Benn, F. Colton et R. Pappo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3920.
(3) C. R. Eddy, M. E. Wall et M. K. Scott, *Analyt. Chem.*, 25, 1953, p. 266.
(4) A. L. Nussbaum et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5230.
(5) R. E. Marker et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1204.
(6) M. E. Wall et S. Serota, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6481.
(7) R. K. Callow et P. N. Massy-Beresford, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4482.
(8) J. Dœuvre, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, p. 612.
(9) H. von Pechmann et O. Rohm, *Ber.*, 34, 1901, p. 427.
(10) A. F. B. Cameron et coll., *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 2807.
(11) E. Mosettig et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5222.

(21, *rue Jean Goujon, Paris*, 8e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses par des composés ω-méthoxy-undécyliques.* Note (*) de MM. **Albert Kirrmann**, **Raymond Dulou** et Mme **Lucette Duhamel**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide ω-bromo-undécylique permet d'obtenir en deux étapes, avec un rendement global de 70 %, le bromure d'ω-méthoxy-undécyle, qui se prête à de nombreuses synthèses, en particulier par l'intermédiaire de l'organomagnésien correspondant.

Le bromo-1 méthoxy-11 undécane, $CH_3O-(CH_2)_{10}-CH_2Br$ avait été préparé par Bowman ([1]), puis par Hamaide ([2]) au moyen des réactions suivantes : estérification de l'acide ω-bromo-undécylique, $Br-(CH_2)_{10}-COOH$, formation de l'ester ω-méthoxylé par action du méthylate de sodium, réduction selon Bouveault et Blanc et bromuration de l'alcool méthoxylé par PBr_3.

Nous avons employé cette méthode avec deux modifications. La réduction de l'ester méthoxylé est effectuée par l'aluminohydrure de lithium, ce qui a porté le rendement de 57 à 93 %. L'alcool est transformé ([3]) en toluène-sulfonate (F 27°; Rdt 87 %), puis en bromure par ébullition dans l'acétone avec du bromure de calcium (Rdt 83 %). Le rendement global, pour l'ensemble des cinq opérations, a été de 60 %, contre 40 obtenus par Hamaide. Les caractéristiques du produit sont les mêmes que celles indiquées par les auteurs antérieurs. Nous avons pu le faire cristalliser (F 13°).

Le toluène-sulfonate permet également de préparer l'iodure $CH_3O-(CH_2)_{11}-I$ par l'iodure de sodium (Rdt 95 %; F 12°; $É_1$ 148°) ainsi que le nitrile déjà connu ([4]) $CH_3O-(CH_2)_{11}-CN$ (Rdt 78 %) au moyen du cyanure de potassium. Il a été également transformé en aldéhyde $CH_3O-(CH_2)_{10}-CHO$, au moyen de diméthylsulfoxyde ([5]). Voici ses constantes : $E_{1,5}$ 140-142°, oxime F 60°, dinitro-2,4 phénylhydrazone F 78°,5.

Nous avons ensuite mis au point une méthode nouvelle de préparation du bromure par une voie plus simple, ne comportant que deux étapes, et dont voici le schéma

$$Br-(CH_2)_{10}-COOH \rightarrow Br-(CH_2)_{10}-CH_2OH \rightarrow Br-(CH_2)_{10}-CH_2-OCH_3.$$

L'acide bromé peut subir directement la réduction en alcool par l'aluminohydrure de lithium. Le bromoalcool est isolé avec un rendement de 90 %. Il fond à 45-46°, en accord avec Beets et Meerburg ([6]), qui l'avaient obtenu à partir de l'undécénol. Par action du tertioamylate de sodium à froid, sans excès, nous avons pu former l'alcoolate $Br-(CH_2)_{10}-CH_2ONa$, sans toucher au brome. Ensuite, la méthylation a été faite par 15 h d'ébullition dans le benzène avec le sulfate de méthyle. Le rendement est de 78 %. Le produit a les constantes déjà connues ($É_{1,5}$ 119°; F 13°; d_4^{20} 1,083;

n_D^{20} 1,462). C'est surtout par son aptitude à former des organomagnésiens que ce bromure rend possible de nombreuses synthèses. Un essai avec l'iodure correspondant nous a conduits essentiellement à une synthèse de Wurtz, avec formation de diméthoxy-1.22 docosane (F 53°), déjà connu ([2]). Avec le bromure, le réactif de Grignard se forme plus efficacement, bien que le produit de doublement apparaisse toujours ([1]).

Voici les synthèses magnésiennes que nous avons réalisées jusqu'ici. La carbonatation nous a donné l'ω-méthoxy-dodécanoïque (F 45 à 46°, Rdt 40 %), déjà connu ([4]).

L'action du nitrile signalé plus haut a permis d'isoler, bien qu'avec un rendement médiocre, la diméthoxy-1.23 tricosanone-12 (F 67-67°,5) :

$$CH_3O-(CH_2)_{10}-CH_2MgBr + CH_3O-(CH_2)_{11}-CN \rightarrow CH_3O-(CH_2)_{11}-CO-(CH_2)_{11}-OCH_3.$$

L'identité et la pureté du produit ont été contrôlées, comme pour les autres produits décrits, par l'analyse. On a obtenu une oxime, fondant à 47°.

Le bromure d'ω-méthoxy-undécyle devient ainsi une matière première assez accessible, puisque l'acide bromé de départ est un produit utilisé dans l'industrie. On peut donc envisager avec lui de nombreuses synthèses de composés aliphatiques à longues chaînes, en introduisant d'un coup 11 atomes de carbone avec une fonction primaire comme amorce de nouvelles réactions. Son utilisation se raccorde directement à la méthode de récurrence de Kirrmann et Berschandy ([7]).

(*) Séance du 2 mai 1960.

([1]) R. E. Bowman et R. G. Mason, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4151.

([2]) N. Hamaide, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 306.

([3]) *Organic Synthèses*, 20, 1940, p. 50.

([4]) G. I. Samokhvalov, J. E. Sibirtseva et E. I. Genkin, *C. A.*, 47, 1953, p. 3230.

([5]) N. Kornblum, W. J. Jones et G. I. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4113.

([6]) M. G. Beets et W. Meerburg, *C. A.*, 48, 1954, p. 3900.

([7]) A. Kirrmann et S. Berschandy, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1373; *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 994.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action déshydratante de l'acide molybdique en phase liquide sur les alcools primaires, secondaires et tertiaires.* Note (*) de M. **Pierre Mastagli** et Mlle **Chantal de Fournas**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs comparent l'action de l'acide molybdique avec celle de l'acide tungstique sur les alcools. Ils montrent que l'acide molybdique déshydrate les alcools tertiaires et secondaires. Aucun de ces deux réactifs ne touche aux alcools primaires.

Continuant nos travaux sur l'action déshydratante de l'acide tungstique sur les alcools, nous avons pensé les étendre à un réactif qui lui est assez proche : le trioxyde de molybdène-MoO_3.

Une première étude rapide comparée nous a montré que cet anhydride molybdique est en fait plus actif que l'acide tungstique. Nous avons donc cherché une méthode spécifique qui pouvait nous donner des rendements quantitatifs, ou presque, dans la déshydratation des diverses classes d'alcools.

Nous avons remarqué que si on maintient un alcool à la température de 190°C dans un bain de nitrite nitrate en présence d'un oxyde métallique, il se déshydrate. Mais cette déshydratation est influencée, comme on pouvait s'y attendre, par la structure de l'alcool.

Les alcools primaires ne subissent, pour ainsi dire, aucune déshydratation, soit en présence d'acide tungstique, soit en présence d'anhydride molybdique.

Les alcools secondaires, au contraire, placés dans les mêmes conditions se déshydratent quantitativement avec le trioxyde de molybdène et partiellement avec l'acide tungstique.

Quant aux alcools tertiaires, ils se déshydratent quantitativement en présence de l'un ou l'autre de ces deux réactifs.

Il y a donc là une méthode intéressante et rapide de caractérisation des alcools primaires, secondaires et tertiaires.

Pour l'action de l'acide tungstique, nous avons déjà résumé dans une publication antérieure [1] les résultats obtenus sur différents alcools. Avec le trioxyde de molybdène nous obtenons des résultats quantitatifs sur les alcools secondaires.

Voici la méthode employée :

On règle pour chaque expérience, au moyen d'un régulateur à gaz, un bain de nitrite nitrate à 190° C exactement et l'on y place un ballon à distiller de 25 ml.

Prenons, par exemple, le cas de l'alcool caprylique ou octanol-2. Nous pesons 10 g d'alcool caprylique et 1 g de MoO_3 et nous chauffons le mélange durant 3 h jusqu'à ce que la distillation s'arrête. Le thermomètre placé

en haut de la colonne indique une température de 90-100° car le distillat est composé de carbure éthylénique et de l'eau formant azéotrope. Le récepteur lui-même est gradué. On y ajoute un cristal de sulfate de sodium et des traces de laurylsulfonate de sodium pour aider à la décantation et on lit très exactement sur la graduation la quantité d'eau obtenue.

La quantité d'eau correspond quantitativement à la quantité d'alcool traité à 1 ou 2 % près.

Des *mélanges* d'alcools primaires et secondaires ou primaires et tertiaires ont été ainsi analysés avec succès. Seul l'alcool secondaire ou tertiaire se déshydrate.

Nous résumons dans le tableau suivant les principaux résultats obtenus.

Alcools traités.	Catalyseur employé.	Volume d'eau (ml) obtenu.	Volume d'eau (ml) calculé.
7,48 g de diméthylbenzylcarbinol	1 g de WO_3	0,85	0,89
7,99 g de diméthylbenzylcarbinol + 4,13 g d'alcool laurique	1 g de WO_3	0,95	0,95
10 g d'alcool caprylique	1 g de MoO_3	1,35	1,38
10 g » » + 10 g » laurique	1 g de MoO_3	1,38	1,38

Conclusion. — Tandis que l'acide tungstique ne donne des résultats quantitatifs de déshydratation que sur les alcools tertiaires, l'anhydride molybdique peut être employé avec succès sur les alcools secondaires et tertiaires. Donc son activité est plus étendue que celle de l'acide tungstique.

On pourra donc déclarer primaire, un alcool qui est insensible à l'action des acides tungstique et molybdique, secondaire un alcool se déshydratant sous l'influence de l'acide molybdique et tertiaire, un alcool se déshydratant sous l'influence de l'acide tungstique.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) P. Mastagli et Chantal de Fournas, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1352.

(*Institut Catholique, Laboratoire de Chimie organique.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de quelques indoles substitués.* Note (*) de MM. **Armand Calvaire** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note les auteurs décrivent quelques indoles substitués, qui ont été préparés par cyclisation, à partir de phénylhydrazones arylées ou hétérocycliques, en utilisant l'acide polyphosphorique, qui est un mélange d'acide orthophosphorique et d'anhydride phosphorique, comme agent cyclisant.

Afin d'obtenir des indoles aldéhydes substitués, nous avons été amenés à préparer des indoles par cyclisation de phénylhydrazones arylées ou hétérocycliques.

Nous avons utilisé, comme agent cyclisant, l'acide polyphosphorique. Ce réactif est un mélange en proportions équimoléculaires d'acide orthophosphorique à 85 % et d'anhydride phosphorique. C'est un produit presque incolore, extrêmement visqueux, à température ordinaire, mais devenant fluide vers 60 à 70° C [1]. Ce réactif, qui possède à la fois des propriétés cyclisantes et déshydratantes, a été employé la première fois, avec succès par Kissmann, Farnworth et Witkop [2] dans la préparation d'indoles variés par la méthode de Fischer, suivant l'équation chimique ci-dessous :

$$\mathrm{R-C(=N-NH-C_6H_5)-CH_3} \xrightarrow[\text{polyphosphorique}]{\text{Acide}} \text{R-indole (N–H)} + \mathrm{NH_3}$$

La réaction est extrêmement exothermique, aussi pour éviter la formation de goudrons, il est nécessaire de refroidir.

Le mode opératoire utilisé est le suivant :

Dans un ballon à trois tubulures, auquel on a adapté, un thermomètre, un agitateur et un réfrigérant muni d'un tube de chlorure de calcium, on introduit un mélange composé de cinq parties d'acide polyphosphorique, et une partie de l'hydrazone. On chauffe vers 60-70° pour amorcer la réaction, la température s'élève rapidement, il faut alors cesser le chauffage. Au bout d'une demi-heure au maximum, la réaction est terminée, on verse le contenu du ballon dans de l'eau glacée, en agitant avec soin, on essore au büchner et l'indole est purifié par cristallisation dans un solvant approprié (alcool, ligroïne ou benzène).

C'est ainsi qu'on a obtenu les indoles suivants, qui, à notre connaissance, n'ont pas été préparés :

p-iodo-phényl-2 indole $C_{14}H_{10}NI$. Ce composé a été obtenu par cyclisation de la phénylhydrazone de la paraiodoacétophénone. F 240° C; Rdt 60 %;

(*p*-méthyl-phényl)-2 indole $C_{15}H_{13}N$. Ce composé a été obtenu par cyclisation de la phénylhydrazone de la paraméthylacétophénone. F 216° C; Rdt 60 %; avec décomposition;

(*p*-éthyl-phényl)-2 indole $C_{16}H_{15}N$. Ce composé a été obtenu par cyclisation de la phénylhydrazone de la paraéthylacétophénone. F 196° C; Rdt 40 %; avec décomposition;

(*p*-propyl-phényl)-2 indole $C_{17}H_{17}N$. Ce composé a été obtenu par cyclisation de la phénylhydrazone de la parapropylacétophénone. F 193° C; Rdt 40 %; avec décomposition;

(*o*-hydroxy-phényl)-2 indole $C_{14}H_{11}NO$. Ce composé a été obtenu par cyclisation de la phénylhydrazone de l'orthohydroxyacétophénone. F 161-162° C; Rdt 75 %;

(*m*-nitro-phényl)-2 indole $C_{14}H_{10}N_2$. Ce composé a été obtenu par cyclisation de la phénylhydrazone de la métanitroacétophénone. F 172-173° C; Rdt 50%;

Furyle-2 indole-2 $C_{12}H_9ON$. Ce composé a été obtenu par cyclisation de la phénylhydrazone de l'acétyl-2 furanne. F 122-123° C; Rdt 50 %.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) F. D. Popp et W. E. Mac Ewen, *Chem. Rev.*, 58, 1958, p. 321; Bell, *Ind. Eng. Chem.*, 40, 1948, p. 1464.

(2) Kissmann, Farnsworth et Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3948.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
École Nationale Supérieure de Chimie, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'orientation particulière dans l'alcoylation de la cyclohexène-2 one-1 et de la diméthyl-4.4 cyclohexène-2 one-1.* Note de M. **Jean-Marie Conia** et Mlle **Andrée Le Craz**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'allylation de la cyclohexène-2 one-1 conduit successivement aux allyl-2, diallyl-2.6, triallyl-2.6.6 cyclohexène-2 one-1, et enfin à la tétraallyl-2.2.6.6 cyclohexène-3 one-1; la dibenzylation de la diméthyl-4.4 cyclohexène-2 one-1 donne la diméthyl-4.4 dibenzyl-6.6 cyclohexène-2 one-1.

Nous rapportons quelques résultats obtenus dans la mono- et la polyalcoylation de la cyclohexène-2 one-1 (I) (cyclénone non substituée en 3) et de la diméthyl-4.4 cyclohexène-2 one-1 (V) (cyclénone non tautomérisable), par la méthode au *t*-amylate de sodium.

Les rendements sont faibles par suite de la fragilité, en milieu très alcalin, des cétones de départ et de celles obtenues dans les stades successifs d'alcoylation; mais ces derniers révèlent l'orientation très différente de celle constatée respectivement avec les méthyl-3 cyclohexène-2 ones-1 [1], [2] et dans le cas général des cétones tautomérisables [3].

1. *Allylations de la cyclohexène-2 one-1* (I). — Nous décrivons une opération type dans laquelle on utilise trois équivalents en *t*-amylate et bromure d'allyle par rapport à la cyclohexénone et qui permet l'isolement par rectification soignée, des mono-, tri-, et tétraallylcyclohexénone.

Selon la technique habituelle, on introduit peu à peu 1200 ml d'une solution benzénique 2 N de *t*-amylate de sodium, dans le mélange agité et refroidi de cyclohexène-2 one-1 (85 g), bromure d'allyle (322 g) et éther anhydre (300 ml). On chauffe ensuite une demi-heure à reflux et, après refroidissement, on lave à l'eau chlorhydrique, puis à l'eau pure, on sèche sur $CaCl_2$ et rectifie soigneusement.

A côté d'une importante quantité de produits résineux (89 g) on obtient trois fractions principales :

— La fraction $É_{1,5}$ 69-71°; $n_D^{21,5}$ 1,4900 (2 g) est constituée par *l'allyl-2 cyclohexène-2 one-1* (II) (souillée d'un peu de cétone isomère β-éthylénique) λ_{max}^{EtOH} 231 mµ (5 600); ν (C=O non conjugué) 1710 cm^{-1}, bande faible; ν (C=O conjugué) 1675 cm^{-1}, bande très forte; ν (C=C) 1645 cm^{-1}; δ (=C—H) 915 et 1000 cm^{-1}. Elle donne une dinitro-2.4 phénylhydrazone rouge F 171°, $C_{15}H_{16}O_4N_4$ calculé %, N 17,76; trouvé %, N 17,71; $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ 380 mµ (19 000).

— La fraction $É_{0,5}$ 80°; $n_D^{21,5}$ 1,5050 (22 g) est de la *triallyl-2.6.6 cyclohexène-2 one-1* (III) (on n'isole pas de cétone diallylée) λ_{max}^{EtOH} 236 mµ (6 800) et 330 mµ (100); ν (C=O conjugué) 1670 cm^{-1} bande forte (on ne constate pas de bande C=O non conjugué à 1710 cm^{-1}); ν (C=C) 1645 cm^{-1}; δ (=C—H) 915 et 1000 cm^{-1} très forte. $C_{15}H_{20}O$, calculé %, C 83,28;

H 9,31; trouvé %, C 83,14; H 8,99. Cette cétone ne donne pas de dérivé caractéristique. Dans l'acide acétique en présence de platine, elle fixe quatre molécules d'hydrogène en donnant la cétone saturée $É_{0,5}$ 80-82° dont le spectre infrarouge est superposable à celui d'un échantillon de tripropyl-2.2.6 cyclohexanone préparé différemment, et qui ne donne pas non plus de dérivé caractéristique.

— La fraction $É_{0,5}$ 95-100°; $n_D^{21,5}$ 1,5050 (3 g) est constituée de *tétra-allyl*-2.2.6.6 *cyclohexène*-3 *one*-1 (IV) contenant 35 % de la cétone (III). Ceci est prouvé par la chromatographie en phase vapeur (on obtient les deux pics correspondants), et par les spectres ultraviolet et infrarouge : λ_{max}^{EtOH} 236 mμ (3 200), 285 mμ (190) et 330 mμ (85); ν (C=O non conjugué) 1705 cm^{-1} et ν (C=O conjugué) 1675 cm^{-1}, bandes fortes; ν (C=C) 1645 cm^{-1}; δ (=C—H) 920 et 1000 cm^{-1}. D'autre part, 2 g de cette fraction, hydrogénés catalytiquement comme ci-dessus, fixent 850 ml d'hydrogène et donnent un produit qui cristallise partiellement; on isole 0,7 g d'un solide F 43°, dont le mélange avec un échantillon de tétrapropyl-2.2.6.6 cyclohexanone F 43° préparé différemment n'accuse aucun abaissement du point de fusion (les spectres infrarouges sont identiques) et 1,2 g d'un liquide dont le spectre infrarouge montre qu'il est constitué de tripropyl-2.2.6 et tétrapropyl-2.2.6.6 cyclohexanone en quantités approximativement égales.

(I) → (II) → (III) → (IV)

R = allyle.

2. *Dibenzylation de la diméthyl*-4.4 *cyclohexène*-2 *one*-1 (V). — On prépare rapidement et avantageusement la cyclohexènone (V) en introduisant dans une solution méthanolique de méthylvinylcétone (une mole) et d'isobutanal (une mole) une solution méthanolique de méthylate de sodium N/1 (1/10e de molécule) de façon que la température ne dépasse pas 50° (il y a addition de Michael suivie de déshydratation cyclisante). Après abandon de 1 h, neutralisation par l'acide acétique, reprise à l'eau et extraction à l'éther, on isole, par rectification (Rdt 30 à 35 %), la *diméthyl*-4.4 *cyclohexène*-2 *one*-1 $É_{15}$ 72°; $n_D^{21,5}$ 1,4690 (2.4-DNPH F 143-144°; la littérature [4] donne F 142°); λ_{max}^{EtOH} 226 mμ (12 000) et 318 mμ (30); ν (C=O) 1680 cm^{-1}; ν (C=C) 1625 cm^{-1}.

La dibenzylation de (V) selon la méthode habituelle [*voir* par exemple ([5])], suivie d'une rectification permet d'isoler la *diméthyl*-4.4 *dibenzyl*-6.6 *cyclohexène*-2 *one*-1 (VI) $É_1$ vers 180° qui, cristallisée dans l'alcool, fond à 96-97° (Rdt 20 % en produit pur). $C_{22}H_{24}O$, calculé %, C 86,84; H 7,89; trouvé %, C 86,86; H 7,78; ν (C=O) 1670 cm^{-1}; ν (C=C) 1635cm^{-1}; de spectre ultraviolet quelque peu anormal [*voir* ([6]) et ([7])].

Par hydrogénation en présence de nickel Raney, elle donne bien la *diméthyl-4.4 dibenzyl-2.2 cyclohexanone* : F 70; ν (C=O) 1 710 cm^{-1}; λ_{max}^{EtOH} 294 mμ (122). $C_{22}H_{26}O$, calculé %, C 86,27; H 8,49; trouvé %, C 86,08; H 8,22, dont la synthèse univoque a été faite par dibenzylation de la diméthyl-4.4 cyclohexanone; les points de fusion sont les mêmes et les spectres IR superposables.

(V) → (VI)

R = benzyle.

On voit que l'alcoylation de la cyclohexénone (II), n'ayant plus d'hydrogène en α et non substituée en β, se fait en α' (et non pas en α ou en γ) et que l'alcoylation de la cyclohexénone (V) ayant un hydrogène en α, mais non tautomérisable, a lieu également en α' (et non en α).

On publiera ailleurs en détail nos résultats dans le domaine de l'orientation particulière dans l'alcoylation des cyclohexénones et son interprétation.

(1) J. M. CONIA et A. LE CRAZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1960 (sous presse).
(2) J. M. CONIA et A. LE CRAZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 781.
(3) J. M. CONIA, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1045.
(4) E. D. BERGMANN et R. CARETT, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1507.
(5) J. M. CONIA et C. NEVOT, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 493.
(6) J. M. CONIA C. NEVOT et P. GOSSELIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1511.
(7) J. M. CONIA et A. LE CRAZ, Travaux à paraître.

(*Faculté des Sciences, Caen.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réactivité de l'acide phénylpyruvique vis-à-vis de la benzylméthylcétone en milieu alcalin et en milieu acide.* Note de M. **Paul Cordier** et Mme **Simone Jung**, présentée par M. Marcel Delépine.

En milieu alcalin l'acide phénylpyruvique se condense avec la benzylméthylcétone pour donner un acide α-alcool γ-cétonique alors qu'en milieu acide il se forme un acide γ-alcool α-cétonique cyclisable en α-cétolactone.

1. L'un de nous a établi que l'acide phénylpyruvique se condense équimoléculairement avec la benzylméthylcétone [1] en milieu alcalin hydroalcoolique pour donner un acide α-alcool γ-cétonique F 128° dont les propriétés s'accordent avec la formule (I) d'un acide α-hydroxy γ-céto α-benzyl δ-phénylvalérianique

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH_2-C(OH)-CO_2H \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH_2-CO-CH_2-C_6H_5 \end{array}$$

(I)

Comme cela a été observé pour l'acétone [2] et l'acétophénone [3], la benzylméthylcétone se condense avec l'acide α-cétonique par activation d'un hydrogène du groupement méthyle qui se fixe sur le carbonyle de l'acide par cétolisation; cette réaction est réversible, l'acide (I) est rapidement décomposé en milieu alcalin à chaud avec régénération de la cétone et de l'acide α-cétonique.

Nous avons repris l'étude de ce composé afin d'examiner ses propriétés, en particulier les conditions déjà entrevues de déshydratation avec formation d'acide éthylénique ou de lactone éthylénique.

Nous avons précisé que l'acide (I) donne sous l'influence de l'acide chlorhydrique en milieu acétique à l'ébullition une lactone éthylénique F 102° qui répond bien à la structure (II) [4] et non à la structure (III) comme nous l'avions tout d'abord indiqué [1]

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH_2-C-C{=}O \\ \qquad\qquad\quad \| \qquad \rangle O \\ \qquad\qquad\quad HC-C{=}CH-C_6H_5 \end{array}$$

(II)

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH{=}C \quad C{=}O \\ \qquad\qquad\quad | \qquad \rangle O \\ \qquad\qquad\quad CH{=}C-CH_2-C_6H_5 \end{array}$$

(III)

En effet, l'oxydation permanganique en milieu alcoolique ou mieux acétonique donne naissance à de l'aldéhyde benzoïque et à de l'acide phénylpyruvique très facilement décelable par l'intense coloration verte qu'il donne avec le chlorure ferrique; cette réaction n'est compatible qu'avec la structure lactonique (II).

L'hydrolyse de la lactone par la potasse alcoolique à chaud conduit à

un acide γ-cétonique éthylénique F 130° de constitution (IV)

$$C_6H_5-CH=C-C\begin{matrix}O\\ \\OH\end{matrix}$$
$$|$$
$$CH_2-CO-CH_2-C_6H_5$$
(IV)

L'oxydation permanganique en milieu bicarbonaté donne de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide phénacétylpyruvique

$$C_6H_5-CH_2-CO-CH_2-CO-CO_2H$$

coloré en rouge par le chlorure ferrique.

2. Nous nous sommes inspirés des recherches réalisées par P. Goustille ([5]) au cours de l'étude du comportement de l'acide phénylpyruvique avec la cyclohexanone. Nous avons examiné les possibilités de condensation du même acide α-cétonique avec la benzylméthylcétone en milieu acide.

Nous avons mis en présence des quantités équimoléculaires d'acide phénylpyruvique et de cétone en milieu acétique additionné d'acide chlorhydrique à la température d'ébullition du solvant, le contact étant prolongé 7 h. Après distillation de l'acide acétique sous vide, le résidu est dissous dans l'éther; la solution, lavée à l'eau, est épuisée successivement par une solution de bicarbonate de potassium au 1/10e et par une solution de soude à 5 %. Les deux solutions sont acidifiées par l'acide chlorhydrique dilué, la première abandonne une grande partie de l'acide phénylpyruvique qui n'a pas réagi, la deuxième laisse déposer un produit légèrement coloré, tout d'abord résineux et se solidifiant au bout de quelques temps; isolé, lavé, séché, ce composé fond lentement à partir de 120°, il donne en solution alcoolique une coloration verte avec le chlorure ferrique; insoluble dans la solution de bicarbonate de potassium, il se dissout rapidement dans la soude diluée et reprécipite par acidification, la solution sodique précipite par addition d'alcali concentré.

Après de nombreux essais nous avons réalisé sur le produit brut obtenu une séparation en deux corps définis. Le mélange dissous dans le benzène à chaud est additionné d'éther de pétrole qui précipite un composé amorphe ne donnant plus qu'une faible coloration en milieu alcoolique avec le chlorure ferrique. Par dissolution dans l'alcool éthylique à 95° et précipitation par l'eau on obtient des cristaux losangiques F 132°, ce produit ne donne plus de coloration avec le chlorure ferrique, il est soluble dans la soude diluée, cette solution précipite par addition de soude concentrée; chauffé en milieu alcalin il y a apparition d'une coloration jaune, il n'y a pas de dégradation en cétone et acide phénylpyruvique. Ce corps présente donc certaines propriétés des α-cétolactones.

La détermination du poids moléculaire en milieu alcoolique par acidimétrie en présence de phénolphtaléine est impossible, par contre en utilisant la thymolphtaléine nous avons obtenu des nombres voisins de 280, P. M. de l'α-céto β-phényl γ-benzyl γ-méthyl butyrolactone (V)

$$\begin{array}{ccc} & C_6H_5-CH & -C=O \\ & | & | \\ C_6H_5-CH_2- & C & C=O \\ CH_3 \diagup & \diagdown O \diagup & \end{array}$$
(V)

Analyse pour $C_{18}H_{16}O_3$, calculé %, C 77,14; H 5,71; trouvé %, C 76,58, 76,50; H 5,68, 5,76.

Il résulte donc que dans les conditions opératoires la condensation a eu lieu par activation d'un hydrogène du groupement —CH_2— de l'acide α-cétonique qui, se fixant sur le carbonyle de la cétone, a donné naissance à un acide γ-alcool α-cétonique déshydraté en α-cétolactone, réaction analogue à celle observée par P. Goustille (5) dans le cas de la condensation du même acide avec la cyclohexanone en milieu acétochlorhydrique.

Le mélange benzène + éther de pétrole après séparation du précipité, additionné d'éther de pétrole donne une nouvelle quantité de produit qui a été purifié par cristallisations dans l'alcool dilué, on obtient d'abord un mélange cristallin dont l'examen microscopique révèle une association de cristaux en losanges et d'autres en aiguilles prismatiques; de nouvelles cristallisations permettent d'isoler des cristaux homogènes en aiguilles arborescentes F 172°, ce composé (VI) est l'α-céto β-phényl γ-benzylbutyrolactone bien connue résultant de la condensation de deux molécules d'acide phénylpyruvique suivie de décarboxylation

```
        C6H5—CH——C=O
             |       |
C6H5—CH2—CH      C=O
              \O/
```

(VI)

Il donne une forte coloration verte en solution alcoolique avec le chlorure ferrique, il est décomposé à chaud en milieu alcalin avec formation d'acide phénylpyruvique et d'aldéhyde phénylacétique; nous avons contrôlé sa structure par titrage acidimétrique en présence de phénolphtaléine, le poids moléculaire correspond au chiffre théorique 266.

Analyse pour $C_{17}H_{14}O_3$, calculé %, C 76,69; H 5,26; trouvé %, C 76,30, 76,52; H 5,38, 5,27.

Nous avons, d'autre part, comparé ce produit avec un échantillon authentique.

(1) P. Cordier, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 330.
(2) P. Cordier, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 918.
(3) P. Cordier, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1410.
(4) P. Cordier, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 324.
(5) P. Goustille et P. Cordier, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2150; P. Goustille, *Thèse Doct. Pharmacie*, Strasbourg, 1958.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique, Faculté de Pharmacie, Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de l'hydroxy-2 tétrahydropyranne avec des composés à groupement méthylène actif.* Note de MM. **Jean Colonge**, **Jacques Dreux** et **Michel Coblentz**, présentée par M. Marcel Delépine.

En milieu basique, l'hydroxy-2 tétrahydropyranne se condense avec les composés à groupement méthylène actif, par élimination d'eau et avec substitution d'un groupe α-tétrahydropyrannyle à l'un des atomes d'hydrogène du groupement méthylène.

A la suite d'une étude effectuée par l'un de nous [1] sur la condensation des méthylcétones aliphatiques et du nitrométhane avec l'hydroxy-2 tétrahydropyranne ou époxy-1.5 pentanol-1, nous avons fait réagir sur ce dernier des molécules possédant un groupement méthylène activé par des fonctions présentant un effet mésomère négatif plus ou moins marqué; on obtient ainsi des composés du type (I) :

	X.	Y.
(I*a*)	$CO—CH_3$	C_6H_5
(I*b*)	$CO—C_6H_5$	C_6H_5
(I*c*)	CN	C_6H_5
(I*d*)	$CO—CH_3$	$CO—CH_3$
(I*e*)	$COOC_2H_5$	$COOC_2H_5$
(I*f*)	$CO—CH_3$	$COOC_2H_5$
(I*g*)	CN	$COOC_2H_5$

$+ H_2C\langle^X_Y \rightarrow H_2O +$ —CH⟨X Y

(I)

HO O

(II)

CH(COOH)$_2$

(III)

$CH_2—COOH$

(IV)

Nous avons ainsi engagé avec l'époxy-1.5 pentanol-1 :

1° des molécules dont le groupement méthylène est activé par l'effet inducteur négatif du groupement phényle ($Y = C_6H_5$) et par un groupement à effet mésomère négatif comme chez la méthylbenzylcétone ($X=CO—CH_3$), la phénylbenzylcétone ($X=CO—C_6H_5$) et le cyanure de benzyle (X = CN);

2° des molécules dont le groupement méthylène est activé par deux groupements à effet mésomère négatif comme l'acétylacétone ($X=Y=CO—CH_3$), le malonate d'éthyle ($X=Y=COOC_2H_5$), l'acétylacétate d'éthyle ($X=CO—CH_3$, $Y=COOC_2H_5$) et le cyanacétate d'éthyle ($X=CN$, $Y=COOC_2H_5$).

Au cours de la condensation, on utilise en général 0,25 mole d'époxy-1.5 pentanol-1 pour 1 mole de composé à groupement méthylène actif, sauf dans le cas du cyanacétate d'éthyle où le rapport des quantités de réactifs est égal à l'unité. Avec les composés ne possédant pas de fonction ester, la soude est utilisée comme catalyseur et la réaction est faite à froid, en milieu hydroalcoolique, afin de diminuer la formation d'hydroxy-2 (α-tétrahydropyrannyl)-3 tétrahydropyranne (II) provenant de la condensation de l'époxy-1.5 pentanol-1 sur lui-même; pour les réactifs saponifiables, on emploie comme catalyseur le triéthylamine en milieu hydroalcoolique ou la pipéridine en milieu anhydre; ces derniers catalyseurs évitent la formation de (II), mais ne sont efficaces que dans les cas où interviennent des molécules à groupement méthylène très activé.

Les résultats sont les suivants :

Phényl-6 *époxy*-1.5 *octanone*-7 (I *a*), $C_{14}H_{18}O_2$. — A partir de la méthylbenzylcétone; Rdt 42 %; liquide, $É_1$ 125-126°; d_4^{25} 1,054; n_D^{25} 1,5185; *dinitrophénylhydrazone*, F 118° (alcool).

Diphényl-6.7 *époxy*-1.5 *heptanone*-7 (I*b*), $C_{19}H_{20}O_2$. — A partir de la phénylbenzylcétone; Rdt 10 %; solide, F 130°; *dinitrophénylhydrazone*, F 165° (alcool-acétate d'éthyle).

Phényl-6 *époxy*-1.5 *heptane nitrile* (Ic), $C_{13}H_{15}ON$. — A partir du cyanure de benzyle; Rdt 48 %; liquide, $É_1$ 164-165°; d_4^{25} 1,052; n_D^{25} 1,553.

Acétyl-6 *époxy*-1.5 *octanone*-7 (I*d*), $C_{10}H_{16}O_3$. — A partir de l'acétylacétone; Rdt 31 %; liquide, $É_{19}$ 130°; d_4^{25} 1,043; n_D^{25} 1,4620; *dioxime* F 164° (alcool dilué).

Carbéthoxy-6 *époxy*-1.5 *heptanoate d'éthyle* (I*e*), $C_{12}H_{20}O_5$. — A partir du malonate d'éthyle; Rdt 48 %; liquide, $É_1$ 110°; d_4^{25} 1,074; n_D^{25} 1,4453.

Acétyl-6 *époxy*-1.5 *heptanoate d'éthyle* (I*f*), $C_{11}H_{18}O_4$. — A partir de l'acétylacétate d'éthyle; Rdt 70 %; liquide, $É_1$ 96-97°; d_4^{25} 1,062; n_4^{25} 1,4512; composé déjà signalé [2].

Cyano-6 *époxy*-1.5 *heptanoate d'éthyle* (Ig), $C_{10}H_{15}O_3N$. — A partir du cyanacétate d'éthyle; Rdt 62 %; liquide, $É_1$ 120°; d_4^{25} 1,081; n_D^{25} 1,4563.

La structure des produits de condensation a été vérifiée dans le cas de (I*e*), en traitant le bromo-2 tétrahydropyranne, préparé selon R. Paul [3], par le malonate d'éthyle sodé; en outre, par saponification de (I*e*), on obtient le diacide correspondant (III) ou *carboxy*-6 *époxy*-1.5 *heptanoïque* (solide, F 152°) qui, par chauffage, se décarboxyle et donne le monoacide (IV) ou *époxy*-1.5 *heptanoïque* (solide, F 55°), en accord avec la littérature [4].

L'acide (IV) est obtenu également par action de la potasse 4 N sur (I*f*).

(1) J. Colonge et P. Corbet, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 974; 247, 1958, p. 2144; *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 283 et 287.
(2) R. Anliker et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 220.
(3) R. Paul, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 375.
(4) R. P. Zelinski et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1504.

(Faculté des Sciences, Chimie organique, 1, rue Raulin, Lyon.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Emploi du γ-dihydropyranne et du furanne comme solvants dans la préparation des organomagnésiens.* Note de Mme **Léone Groizeleau-Miginiac**, présentée par M. Paul Pascal.

En vue de préparer des alcools par condensation magnésienne, on est souvent gêné par la concurrence d'une réaction de Wurtz, surtout dans le cas d'halogènes très mobiles. La substitution à l'éther de γ-dihydropyranne atténue cet inconvénient, l'emploi du furanne semble le supprimer complètement.

L'utilisation de solvants plus « basiques » que l'éther pour la préparation des organomagnésiens a déjà été étudiée : M. Normant a montré qu'on pouvait préparer les magnésiens vinyliques dans le tétrahydrofuranne, avec de très bons rendements [1], et nous avons montré que ce solvant facilitait la réaction de Wurtz, concurrente ou consécutive, dans le cas des bromures α-éthyléniques et α-acétyléniques [2]. Nous avons ensuite envisagé le problème inverse, c'est-à-dire la recherche de solvants dans lesquels la réaction de Wurtz se fait plus difficilement que dans l'éther.

Nous avons étudié l'emploi du γ-dihydropyranne, puis celui du furanne.

γ-dihydropyranne. — Les dérivés organomagnésiens des bromures saturés, α-éthyléniques, α-acétyléniques et des chlorures tertiaires se forment avec de très bons rendements, au sein du γ-dihydropyranne.

Nous avons étudié comparativement la formation du bromure d'allylmagnésium, dans le γ-dihydropyranne et dans l'éther, les dosages de magnésiens étant effectués selon la méthode de Gilman. En opérant dans les mêmes conditions (dilution, température), le rendement en bromure d'allylmagnésium est de 70 % dans l'éther et de 84 % dans le γ-dihydropyranne et cette différence entre les rendements s'accroît lorsqu'on opère en solution plus concentrée : en effet, le magnésien étant très peu soluble dans le γ-dihydropyranne, l'influence de la dilution est très faible, mais il n'en est pas de même dans l'éther, car le magnésien est assez soluble dans ce solvant.

Nous avons obtenu quelques alcools β-éthyléniques avec des rendements variant de 52 à 65 %.

D'autre part, nous avons constaté l'action ultérieure du bromure d'allyle sur son propre magnésien préparé dans le γ-dihydropyranne.

Pour le chlorure de tertiobutyl-magnésium, dans les mêmes conditions opératoires, les rendements sont de 50 % dans l'éther et de 70 % dans le γ-dihydropyranne, et ce dernier rendement reste bon, lorsqu'on opère en solution plus concentrée. Nous avons préparé le propyl-tertiobutylcarbinol avec un rendement de 60 %.

Dans le cas du bromure de propargyle, nous avons observé, en opérant à une température supérieure à 10° C, la transposition du bromure de

propargyl-magnésium en magnésien du propyne $CH_3—C≡C—MgBr$, transposition signalée par Gaudemar ([3]), lors de la préparation du bromure de propargyl-magnésium dans l'éther, à température supérieure à 20° C. A température inférieure à 10° C, il se forme uniquement du bromure de propargyl-magnésium, avec de bons rendements.

Nous avons obtenu des alcools α-acétyléniques et β-acétyléniques, avec des rendements de 45 à 65 %.

Avec les bromures saturés, les résultats obtenus sont comparables à ceux décrits ci-dessus. Nous avons aussi étudié l'éventuelle rupture du cycle du γ-dihydropyranne par l'organomagnésien ([4]). Après avoir chauffé le bromure d'éthyl-magnésium dans le γ-dihydropyranne, à l'ébullition du solvant, pendant 15 h, nous n'avons isolé qu'une très faible quantité de produits correspondant à cette réaction.

Enfin, signalons que le γ-dihydropyranne déplace l'éther de son solvat avec le magnésien, mais cette action semble lente et difficile.

Furanne. — Les dérivés organomagnésiens des bromures saturés, α-éthyléniques et α-acétyléniques se forment avec d'excellents rendements dans le furanne.

Dans le cas du bromure d'allyl-magnésium, nous avons préparé un alcool β-éthylénique avec un rendement de 78 %.

Nous n'avons décelé aucune trace de formation de carbure de duplication (biallyle), ni lors de la formation du magnésien, ni par action ultérieure du bromure d'allyle sur son propre magnésien.

Le magnésien formé est pratiquement insoluble dans le solvant et, le précipité enrobant le magnésium, l'attaque du métal est lente, mais complète.

Nous avons alors pensé à employer le furanne comme solvant dans la réaction de Saytzef : l'alcoolate formé étant soluble, l'attaque du métal est rapide et le rendement en alcool est de 80 %.

Dans le cas du bromure de propargyl-magnésium, nous n'avons pas observé de transposition à température inférieure à 20° C et l'alcool β-acétylénique est obtenu avec un bon rendement.

Lorsqu'on veut favoriser la formation d'organomagnésiens et la production d'alcools par condensation avec les dérivés carbonylés, la substitution du γ-dihydropyranne à l'éther apporte une nette amélioration, mais la véritable solution est l'emploi du furanne, lequel supprime complètement la réaction de Wurtz compétitive ou consécutive, évite les isomérisations éventuelles et semble même favoriser nettement la synthèse des alcools.

(1) H. Normant, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1510.
(2) L. Groizeleau-Miginiac, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1190.
(3) M. Gaudemar, *Thèse*, 1956.
(4) Ramsden et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4538.

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge cambro-ordovicien de la Série d'Akjoujt (Mauritanie).* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bassot** et **Jacques Delpy**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Un levé de détail de la *Série d'Akjoujt*, à proximité du plateau primaire de l'Adrar, montre que certaines de ses formations sont les prolongements et les équivalents latéraux de la série paléozoïque. Considérée jusqu'ici comme précambrienne, elle doit donc, comme cette dernière, être rapportée au Cambro-Ordovicien.

Dans la région d'Iriji (13° 40′ Ouest, 19° 50′ Nord), la falaise paléozoïque de l'Adrar est prolongée vers l'Ouest par des bancs de calcaires bleus et chamois appartenant à la formation de sa base, plissotés et formant de petites structures fermées, où sont parfois impliqués des bancs de grès schisteux et de pélites des horizons voisins.

Ces calcaires s'étendent très loin en plaine et recouvrent en discordance, souvent observable, les gneiss de la série précambrienne de l'Amsaga [1]. Surmontés de jaspes, puis de grès et de pélites, ils se poursuivent jusqu'à se trouver en contact avec les premiers affleurements indubitables de la série métamorphique d'Akjoujt [1], à proximité d'Afogjan (14° Ouest, 19° 50′ Nord).

Une coupe de la corne nord-est de ce piton montre que la Série d'Akjoujt y comprend localement, du haut en bas :

Quartzite ferrugineux	10 m
Schistes phylliteux ou micacés, gris et rougeâtres	30
Schistes et phtanites gris avec enclaves de roches vertes et petits lits calcaires	15
Roches vertes schisteuses	10
Sable et éboulis, d'où émergent quelques minces bancs calcaires	20
Schistes pélitiques rouges peu ou pas métamorphiques, affleurements sporadiques sur	10
10 m plus bas, au pied du piton, on retrouve les calcaires plissotés suivis depuis Iriji	

Sans qu'un véritable métamorphisme ait pu être mis encore en évidence dans ces calcaires, ils montrent cependant des modifications assez sensibles d'Est en Ouest, silicification et surtout recristallisation, étirement et même schistosité, pour que les premiers observateurs, dans la région d'Afogjan, les aient classés dans les cipolins de la Série d'Akjoujt.

Un levé de détail a permis de préciser les relations de ces calcaires par rapport à la Série d'Akjoujt, par l'observation des faits suivants :

1° Ces calcaires se trouvent toujours entre la Série d'Akjoujt et celle de l'Amsaga, et en jalonnent exactement la limite, bien que celle-ci soit sinueuse du fait de plis secondaires.

2° Leur discordance sur les gneiss de l'Amsaga, qui sont toujours à l'amont-pendage, est souvent marquée par une petite cuesta, alors que de

l'autre côté, les calcaires se terminent en pente douce vers la Série d'Akjoujt, dont les schistes affleurent en aval-pendage.

3° Si les plissotements, caractéristiques en général des calcaires, montrent souvent des pendages aberrants, la structure générale de la formation, avec des anticlinaux nord-sud, est conforme à celle de la Série d'Akjoujt dans la région.

4° Les calcaires peuvent se trouver au contact de n'importe quelle formation de la Série de l'Amsaga; par contre, on ne les voit à proximité que de formations de la base de la Série d'Akjoujt. De plus on n'a jamais trouvé de témoins détachés de calcaires sur la Série d'Akjoujt, alors qu'on en voit en plaquages discordants sur la Série de l'Amsaga.

5° Les schistes de la Série d'Akjoujt, à proximité des calcaires, prennent un faciès plus carbonaté et même montrent de nombreux bancs de calcaires bien individualisés.

6° Enfin une tranchée pratiquée au contact des schistes d'Akjoujt typiques, en aval-pendage d'un affleurement de calcaires cambriens, a retrouvé, à 1 m de profondeur environ, ces calcaires passant en concordance sous les schistes métamorphiques.

On peut ainsi résumer les faits mis en évidence :

1° La Série d'Akjoujt admet localement à sa base un terme supplémentaire : une formation calcaire.

2° Cette formation elle-même, que nous avons suivie sans interruption depuis Afogjan jusqu'à la falaise primaire d'Iriji, constitue aussi, localement, la base de la Série paléozoïque. La succession relevée dans cette falaise permet une corrélation avec la série stratigraphique de l'Adrar établie par Th. Monod ([2]), corrélation rappelée dans le tableau ci-dessous qui donne les équivalences entre la Série d'Akjoujt dans la région d'Afogjan et la série primaire d'Iriji :

Afogjan.	*Iriji.*	*Série de l'Adrar* ([2]).
Quartzites ferrugineux	Grès	Ordovicien ? O 1
Schistes variés, avec calcaires et roches vertes	Pélites, grès, schistes, rares bancs calcaires	Complexe de base : C 17-19
Calcaires appartenant aux deux successions............		C 16

La formation C 16 est généralement attribuée au Cambrien, pour la Série du Tagant ([3]) et parfois même à l'Ordovicien ([4]). En conséquence, on peut proposer pour la Série d'Akjoujt, au moins *pro parte*, un âge cambro-ordovicien. La tectonique ayant affecté cette série est la même que celle qui a plissé le Tagant; elle est donc post-dévonienne ([5]).

La Série d'Akjoujt, d'âge paléozoïque, se distingue de la série normale primaire par la présence de roches vertes, ainsi que par un léger métamorphisme.

On peut expliquer ces différences par le caractère géosynclinal des conditions de dépôt, avec émission de roches basiques, commandant une tectonique particulière.

A la suite d'observations faites plus au Sud, on avait déjà proposé cette interprétation pour la Série de Bakel-Akjoujt (6). La présente étude confirme ces hypothèses.

(*) Séance du 25 avril 1960.

(1) A. Blanchot, *Le Précambrien de Mauritanie occidentale* (*Thèse*), Université de Nancy, 1953; *Bull. Dir. Mines A. O. F.*, Dakar, n° 17, 1955.

(2) Th. Monod, *Bull. Dir. Mines A. O. F.*, Dakar, n° 15, 1952.

(3) J. Delpy, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 1, 1959, p. 123-127.

(4) H. Briotet et M. Zimmermann, *Arch. Inéd. Société Africaine des Pétroles*, Dakar, 1958.

(5) J. Delpy, *Mouvements calédoniens ou mouvements hercyniens en Mauritanie*, Note au Congrès géologique international de Copenhague (sous presse).

(6) J. Delpy, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3038.

(*Bureau de Recherches géologiques et minières.*)

GÉOTHERMIE. — *Perturbation du flux de chaleur dans la croûte terrestre due au relief.* Note de M. **Georges Jobert**, présentée par M. Charles Maurain.

On détermine le plus souvent le flux de chaleur provenant de l'intérieur du Globe en mesurant le gradient vertical de température entre deux points de la croûte et la conductibilité des roches entre ces deux points. Entre autres corrections nécessaires on doit tenir compte de l'influence du relief qui perturbe la répartition des isogéothermes et du gradient. De nombreuses méthodes ont été proposées pour effectuer cette correction [1]. La méthode générale que nous proposons semble nouvelle.

Nous supposerons la croûte homogène, non radioactive, limitée par une surface cylindrique sur laquelle la température T est connue. L'axe Ox est pris sur l'asymptote horizontale de la courbe section droite, l'axe Oy vertical orienté vers le haut.

Soit $z = \varpi(\zeta) = x + iy$, $(\zeta = \xi + i\eta)$, la transformation conforme faisant passer du demi-plan $\eta \leq 0$ au domaine occupé par la croûte. Nous supposerons que $\varpi(\zeta)\,\zeta^{-1}$ tend vers 1 quand $|\zeta|$ tend vers l'infini. Si la température tend vers zéro à l'infini on peut prendre

$$\mathrm{T}(z) = \mathrm{T}_0(\xi, \eta) = -\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\eta\,\mathrm{T}(s, 0)\,ds}{(s-\xi)^2+\eta^2}.$$

Si le flux de chaleur tend vers une limite constante φ pour $y = -\infty$, on pourra prendre $\mathrm{T}_0 + \varphi\eta k^{-1}$. (La conductibilité k est supposée constante.)

En particulier si la température superficielle est nulle partout, la solution se réduit au second terme. Le flux de chaleur superficiel est $\varphi\,|\varpi'|^{-1}$, au lieu de φ en l'absence de relief.

Nous prendrons pour ϖ la fonction $\zeta + (a - 1)(\zeta - i)^{-1}$, $(a = \alpha + i\,\alpha_1)$, qui donne au relief la forme d'une cubique circulaire [2]. Pour un relief peu accentué comportant une chaîne montagneuse bordant une fosse océanique [*fig.* 3 de [2]] avec un rapport des échelles horizontale et verticale de l'ordre de 20, on peut prendre $a = 1{,}1 - 0{,}1\,i$. Dans ces conditions la plus grande irrégularité du flux due au relief correspond à l'extremum de $|\varpi'|$. Si l'océan est limité par l'asymptote Ox, cet extremum est obtenu au voisinage de la côte. Mais l'écart par rapport à φ est seulement de 5 % par excès. On aurait un effet plus important dans le cas de structures plus contrastées. L'intérêt de la méthode réside surtout dans la possibilité d'une dissymétrie du relief.

Mais elle permet aussi de rechercher l'influence d'un changement des conditions postulées pour les diverses parties du relief. Par exemple au lieu de supposer que la température superficielle est constante sur la surface

entière, on peut supposer que T reste nul sous l'océan, mais varie sur le continent, en fonction de l'altitude ou de la distance à la côte par exemple. Nous nous bornerons ici à reprendre le cas traité par Lees [3] d'une variation linéaire en fonction de l'altitude, mais dans la partie continentale seulement. Si m représente le coefficient de cette variation on trouve aisément

$$T = A \operatorname{Log}\{(s_0^2+1)[(s_0-\xi)^2+\eta^2]^{-1}\} + B(\pi + 2 \operatorname{Arctg} s_0) + C[2 \operatorname{Arctg}(s_0-\xi)\eta^{-1} - \pi],$$

avec

$$A = m\alpha_1\eta[\xi^2+\eta^2-1-2s_0\xi]D^{-1}, \qquad B = -\eta m\alpha_1[2\xi - s_0(\xi^2+\eta^2-1)]D^{-1},$$
$$D = 2\pi[(\xi^2+\eta^2-1)^2+4\xi^2], \qquad C = m\alpha_1[(\xi-s_0)(\xi^2+1)+\eta^2(\xi+s_0)]D^{-1}.$$

s_0 est le paramètre du bord de l'océan : $s_0 = (1-\alpha)\alpha_1^{-1}$.

Le gradient superficiel est proportionnel à $p = (\partial T/\partial \eta)_{\eta=0}$:

$$p = m\alpha_1[(\xi^2-1-2\xi s_0)\operatorname{Log}[(s_0^2+1)(s_0-\xi)^{-2}]$$
$$+ 2(\xi^2+1) - (2 \operatorname{Arctg} s_0 + \pi)(2\xi + s_0(\xi^2-1))][2\pi(\xi^2+1)]^{-1}$$

Le gradient a pour point singulier logarithmique le point où change la définition de la température superficielle. Cette singularité disparaîtrait si l'on évitait la discontinuité de $\partial T/\partial\xi$ et n'a donc pas, physiquement, de signification. Dans l'hypothèse de Lees, on a simplement

$$T_1 = m\alpha_1(B-C) \qquad \text{et} \qquad p_1 = -m\alpha_1[2\xi + s_0(\xi^2-1)](\xi^2+1)^{-2}$$

Il n'est malheureusement pas possible de comparer nos résultats avec les siens, car la cubique qu'il utilise pour représenter le relief n'a pas de point double comme la nôtre. Nous nous bornerons à calculer l'écart entre les résultats des deux hypothèses : au sommet de la chaîne, au fond de la fosse et pour le point $\xi = 0$, pour $a = 1{,}1 - 0{,}1\,i$ ($s_0 = 1$). Les deux premiers points sont obtenus pour $\xi = 1 \pm \sqrt{2}$ et pour eux :

$$p = -m\alpha_1(3\pi \mp 2\sqrt{2})(8\pi\xi)^{-1}, \qquad p_1 = -m\alpha_1(2\xi)^{-1}.$$

L'écart relatif atteint 48 % au fond de la fosse. Pour le troisième point l'écart n'est plus que de 4 %. Cet écart relatif devient très grand quand on s'éloigne de la côte car p ne décroît que comme $L\,\xi.\xi^{-2}$ alors que p_1 décroît comme ξ^{-2}.)

Le calcul précis de cet effet n'a d'ailleurs de l'intérêt que si le flux de chaleur correspondant est du même ordre de grandeur que le flux mesuré. Prenons pour m la valeur donnée par Birch 4,4°/km, pour la conductibilité 5.10^{-3} C. G. S. On trouve $2{,}2.10^{-8}$ C. G. S. alors que les flux mesurés sont plutôt de l'ordre de 10^{-6} C. G. S.

Seuls les accidents très localisés (correspondant à de grandes valeurs de $\alpha - 1$ ou α_1, ou à des discontinuités du gradient horizontal) peuvent modifier sensiblement la valeur du gradient thermique.

(1) F. Birch, *Bull. Géol. Soc. Amer.*, vol. 61, 1950, p. 567-630.
(2) G. Jobert, *Ann. Géoph.*, 16, 1960, p. 1-55.
(3) C. H. Lees, *Proc. Roy. Soc. London*, A 83, 1910, p. 339-346.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence d'un traitement glucosé sur la structure cytologique du malt.* Note de M. **Bernard Vazart**, présentée par M. Raoul Combes.

Le traitement du malt vert en fin de germination par une solution de glucose ne modifie pas la structure cytologique de l'assise protéique. Il favorise cependant la dissociation des cellules à amidon de la région sommitale de la graine. L'aspect des grains d'aleurone est sous l'étroite dépendance du fixateur utilisé.

Un procédé nouveau de maltage a été mis au point aux Malteries « Le Lion d'Or » à Alost (Belgique); il consiste à faire agir une solution de glucose sur le malt vert en fin de germination. Ce procédé a fait l'objet de rapports scientifiques publiés par de Clerk et Isebaert [1]. En raison des résultats obtenus par ce traitement, il nous a paru intéressant d'examiner les modifications occasionnées éventuellement dans les réserves de la graine (assise protéique et cellules à amidon).

Des études déjà anciennes ont précisé la structure de la graine des Graminées et un travail a été publié par Guilliermond [2] sur l'évolution des grains d'aleurone au cours de la germination de l'orge.

Nous avons disposé de malts verts à divers stades de germination et de malts traités ou non par le glucose et passés en touraille [3].

Aucun des fixateurs utilisés ne permet de retrouver dans les grains d'aleurone des images comparables à celles qui sont obtenues en coloration vitale. Les trois fixateurs choisis l'ont donc été en fonction de certaines de leurs qualités : le mélange de Serra se prête bien à la réalisation de colorations histologiques. Par contre, les fixateurs de Zenker et de Benda détériorent moins la structure des grains d'aleurone.

1. *Assise protéique.* — Les grains d'aleurone peuvent être observés *in vivo* sur des coupes minces, immergées préalablement dans une solution de rouge neutre à 1/10 000e. De forme ovalaire ou arrondie, ils mesurent 4 à 5 μ et renferment deux éléments : l'un, volumineux et incolore, correspond au globoïde; l'autre, plus petit, est intensément coloré en rouge. L'un et l'autre se distinguent d'un stroma moins colorable. Ces structures s'altèrent rapidement. Au bout de 1 h environ, l'élément teinté de rouge se déforme en croissant et se dépose, soit au contact du globoïde, soit contre la paroi interne du grain. A ce moment, le noyau de la cellule commence à retenir le rouge neutre.

Après fixation, la structure des grains d'aleurone diffère suivant l'agent utilisé. Avec le mélange de Benda, les cellules de l'assise protéique ne sont pas contractées. Suivant la nature des échantillons, elles sont plus ou moins teintées par l'acide osmique; l'écorce des grains est brunâtre, tandis que leur contenu est jaune-brun. A l'intérieur de chacun d'eux, on n'identifie plus qu'un seul élément; en raison de sa taille, il semble que ce soit

celui qui était précédemment colorable par le rouge neutre. Le globoïde n'est pas retrouvé et peut-être est-il solubilisé lors de la fixation. Des images comparables sont obtenues après usage du liquide de Zenker, bien que, dans ce cas, les cellules, comme les grains d'aleurone, soient sensiblement contractées. En outre, dans quelques préparations, le granule montre alors des déformations analogues à celles qui sont produites par une action prolongée du rouge neutre. Dans chaque alvéole aleurique, il présente une réaction de Hotchkiss positive. Le bleu de bromophénol ne donne de résultats positifs qu'après le liquide de Zenker et il est retenu, par ordre décroissant de colorabilité, par l'écorce du grain, par le granule, enfin par le stroma.

Peu de différences sont notées entre les divers échantillons. Les cellules à aleurone des malts verts se colorent moins intensément par le bleu de bromophénol et ne donnent qu'une faible réaction de Hotchkiss; elles fixent beaucoup moins l'acide osmique que celles des malts passés en touraille. Parmi ces derniers, en effet, et surtout chez les malts traités par le glucose, on trouve certains groupes de cellules complètement noircies qui ne permettent aucune étude détaillée.

Lorsqu'on utilise le mélange de Serra, les cellules à aleurone sont plasmolysées. Cette rétraction se répercute sur chacun des grains qui ne mesure guère plus de 3 ou 4 μ, souvent beaucoup moins. A l'intérieur des plus volumineux, on note la présence du globoïde dont le diamètre est un peu inférieur à celui du grain. Après traitement par le bleu de toluidine, l'écorce, qui est relativement épaisse ou qui est souvent sertie de fins granules, se colore métachromatiquement. Les phénomènes de métachromasie présentent une variabilité assez grande entre graines provenant d'un même lot et même entre les coupes successives d'une même graine. Quoi qu'il en soit, c'est essentiellement dans la région sommitale des graines que se manifestent ces caractéristiques de colorabilité. En outre, la métachromasie est généralement plus intense chez les malts traités par le glucose. Chez ces derniers, on retrouve également, avec une fréquence plus grande, les structures finement granuleuses. Plus souvent aussi, un certain nombre d'entre elles demeurent accolées à la surface interne de la paroi cellulaire. La métachromasie se manifeste pareillement après fixation par l'alcool ou par le formol, mais non après usage des liquides de Zenker ou de Benda.

Les cellules à aleurone fixées au liquide de Serra sont faiblement teintées après la réaction de Hotchkiss. Par contre, elles sont plus colorables par le bleu de bromophénol. Le colorant est retenu par l'écorce ainsi que par le globoïde. Aucune différence marquée n'est constatée entre les malts traités par le glucose et les témoins.

2. *Cellules à amidon.* — Les cellules à amidon sont aisément conservées par les divers fixateurs. Dans la région sommitale des graines où l'organisation cellulaire est encore présente sur une profondeur de 10 à 12 assises environ, on distingue, de l'extérieur vers l'intérieur, le subaleurone rempli

de petits grains d'amidon, puis des cellules allongées dont le grand axe est orienté perpendiculairement à la périphérie de la graine. Ces dernières contiennent de gros grains d'amidon ovalaires dans un cytoplasme dense. Lors de la fixation, celui-ci se rétracte et forme autant de logettes plus volumineuses que les grains eux-mêmes.

Les colorations utilisées montrent peu de différences entre les divers lots. Le cytoplasme est intensément colorable par le bleu de bromophénol, surtout chez les malts passés en touraille. En outre, la réaction de Hotchkiss colore vivement les parois cellulaires et les grains d'amidon des grandes cellules, tandis que, dans le subaleurone, les parois plus fines et les petits grains sont peu teintés. On note, après fixation par le mélange de Benda, quelques différences qui sont dues à une action plus marquée de l'acide osmique chez les malts passés en touraille. Elle se traduit par une coloration jaune du cytoplasme du subaleurone. Cette coloration est plus vive chez les malts traités par le glucose.

D'autres différences concernent l'aspect des assises à amidon de la région sommitale des graines. De façon générale, chez le malt traité par la glucose, les parois cellulaires, moins épaisses et plus uniformément colorables, présentent une rigidité moindre et sont parfois détériorées. De plus, les cellules, dans un état de dissociation plus avancé, sont tassées les unes contre les autres, ce qui contribue à donner à la région sommitale des graines un aspect désordonné.

(1) *Petit journal du Brasseur*, nos 2744 et 2745, 1959, p. 300 et 318.

(2) *Arch. d'Anat. micr.*, 10, 1908, p. 141-226.

(3) Les Malteries Franco-Belges à Paris et Malteries du « Lion d'Or », à Alost, nous ont fourni les échantillons de malts.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution de l'ultrastructure des gamétanges d'*Allomyces macrogynus *au cours de la différenciation des gamètes.* Note (*), de M[me] FRANCINE PRÉVOST-MONNOT, présentée par M. Lucien Plantefol.

La maturation des gamétanges d'*Allomyces macrogynus* en milieu liquide s'effectue en 1 h 30 mn. Les particules de ribonucléoprotéine disséminées dans le cytoplasme se concentrent autour des noyaux en un *corps paranucléaire,* tandis que les vésicules ergastoplasmiques constituent des membranes doubles autour des gamètes et autour de leurs *corps paranucléaires.* Le nucléole est remanié et certaines mitochondries se chargent de granules analogues aux particules de ribonucléoprotéine du cytoplasme.

Le mycélium haploïde d'*Allomyces macrogynus* (B), cultivé sur milieu solide, différencie des gamétanges mâles et femelles; ceux-ci présentent une structure cénocytique et aucun gamète ne s'y individualise. La moindre trace d'eau en un point de la culture suffit à déclencher la formation des gamètes et la fécondation suivie de l'apparition, en ce point, de la phase diploïde décelable par la couleur brune des sporanges résistants.

Nous avons étudié au microscope électronique, sur des sections ultrafines, les phénomènes de maturation déclenchés dans les gamétanges d'une culture de dix jours par le transfert dans un milieu liquide hypotonique. Le matériel est fixé à l'acide osmique à 2 % tamponné à pH 7,4 et inclus dans du méthacrylate de butyle.

Pendant la première demi-heure, la structure du gamétange est à peine modifiée. Les vésicules ergastoplasmiques se gonflent. Les grains de Palade paraissent être à l'état libre dans le cytoplasme. Les noyaux sont lobés mais le nucléole est encore arrondi, et l'ensemble des noyaux du cénocyte est réparti à la périphérie du gamétange dont le centre constitue une zone claire aux électrons. Les granulations lipidiques sont étroitement accolées à la membrane nucléaire et les mitochondries sont groupées autour de cette couronne (*fig.* 1). Blondel et Turian ([1]) nomment ce stade « lipid-crown ».

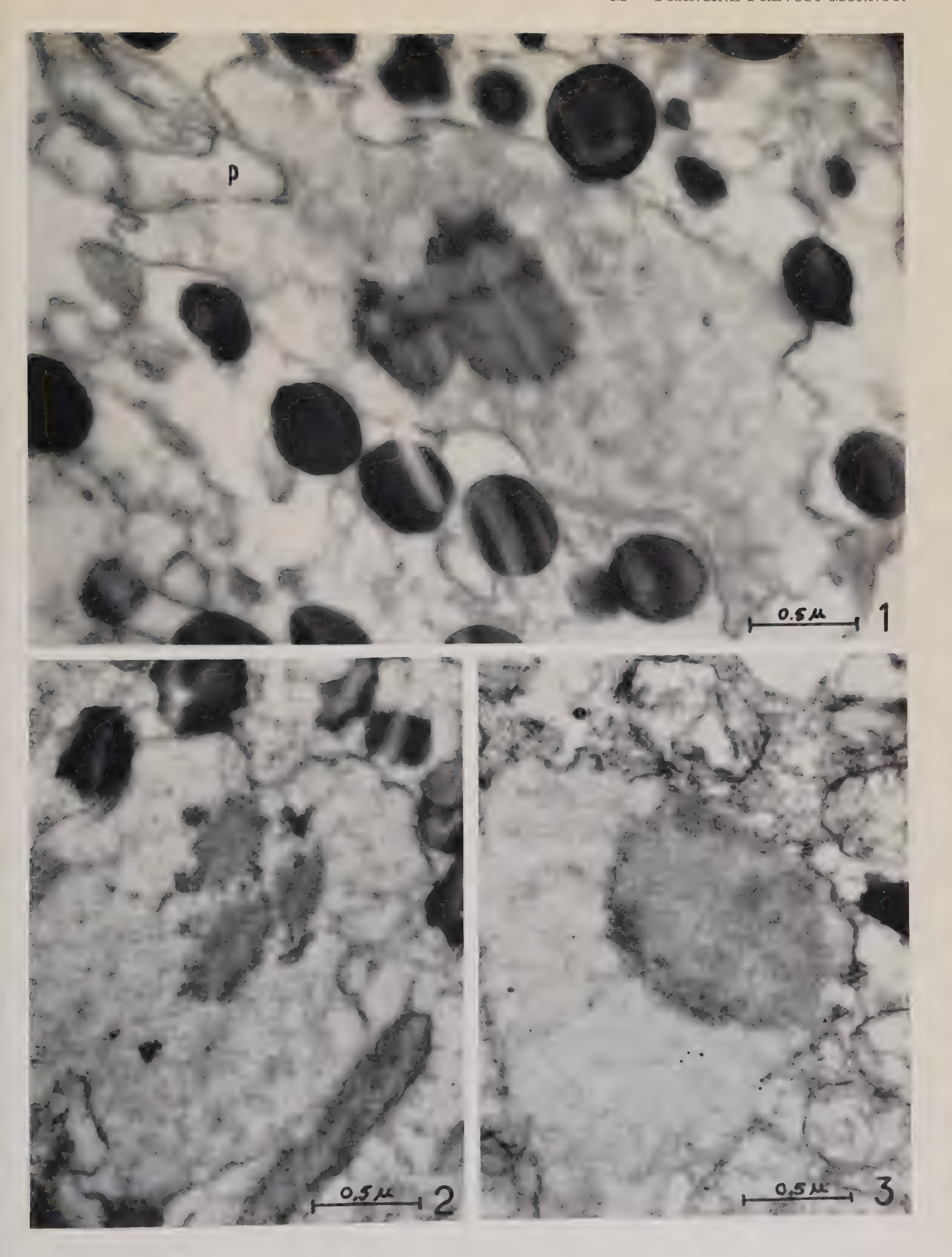
Puis les granulations lipidiques commencent à s'éloigner du noyau, auquel les mitochondries viennent s'accoler. Le nucléole se lobe et prend des contours diffus; de plus, il semble émettre, à sa périphérie, des nodules de structure granuleuse plus grossière que sa propre substance et plus voisine de la structure des particules de ribonucléoprotéine du cytoplasme (*fig.* 2). Les traînées de ces grains viennent en contact avec la membrane nucléaire.

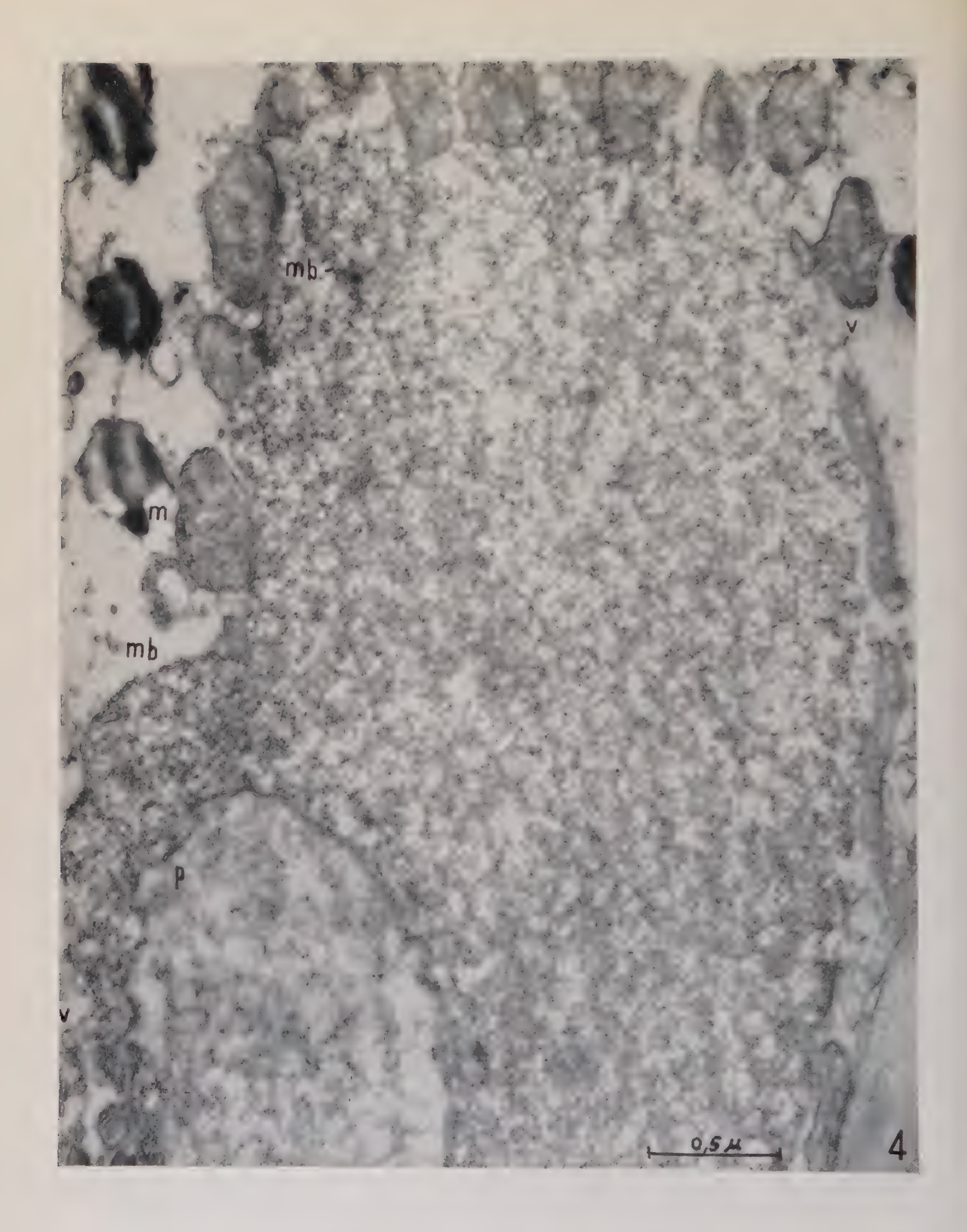
EXPLICATION DES FIGURES.

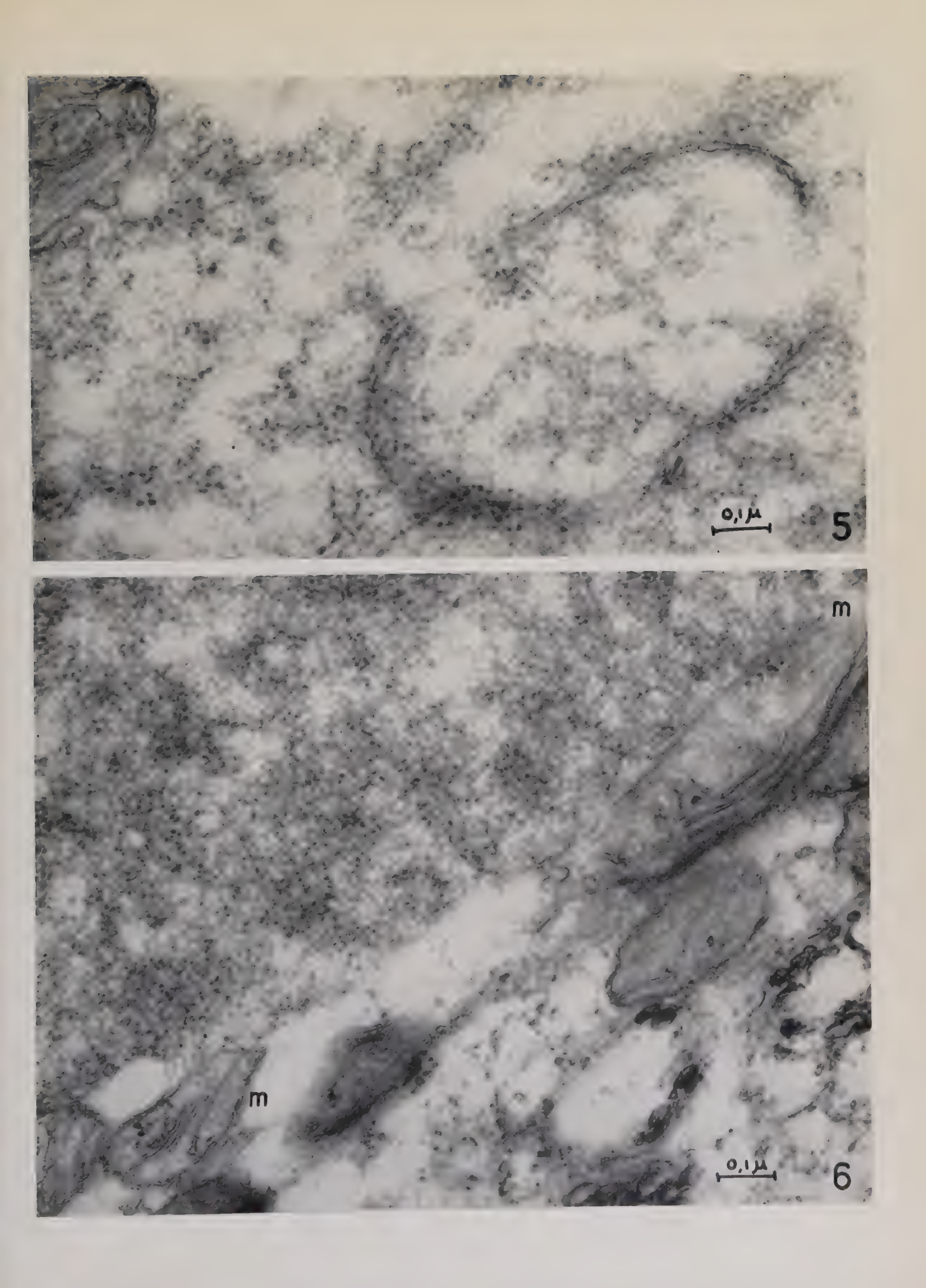
Fig. 1. — Vue d'ensemble d'un noyau du gamétange au début de la maturation : contour lobé; pores (p) dans la membrane nucléaire; nucléole arrondi; granulations lipidiques en couronne autour du noyau (G × 37 800).

Fig. 2. — Portion d'un noyau du gamétange au moment où le nucléole émet des nodules granuleux; on voit une mitochondrie accolée au noyau (G × 37 800).

Fig. 3. — Détail d'un noyau du gamétange montrant le nucléole arrondi au moment où les grains de Palade et les mitochondries commencent à s'agglomérer autour du noyau (G × 37 800).


p
0.5 μ
1
0,5 μ
2
0,5 μ
3


mb
v
m
mb
p
v
0,5 μ
4


0,1 μ
5
m
m
0,1 μ
6

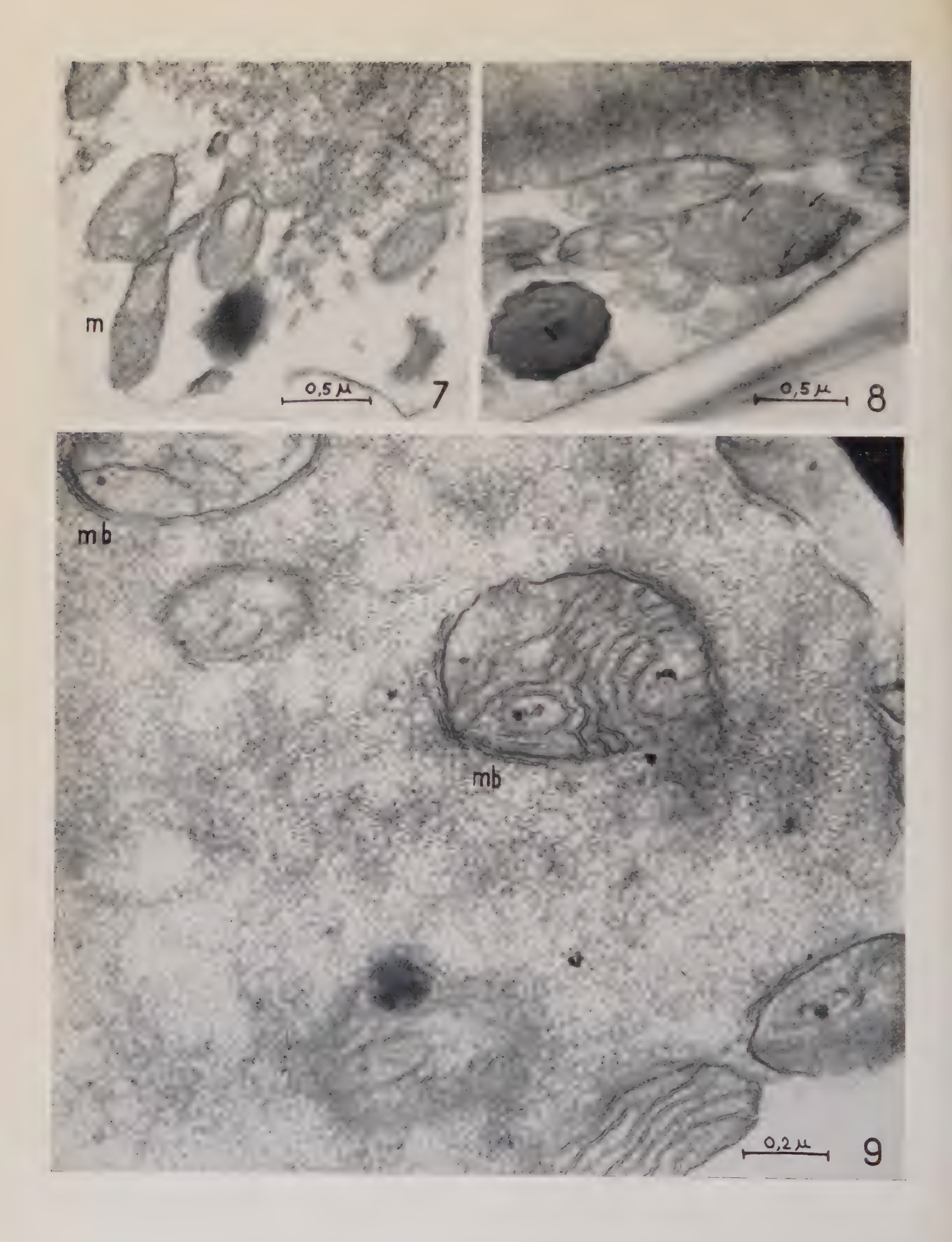

m
0,5 μ
7
0,5 μ
8
mb
mb
0,2 μ
9

Fig. 4. — Vue d'ensemble du corps paranucléaire dans un gamète en formation. On voit les vésicules ergastoplasmiques (v) se placer côte à côte pour constituer la double membrane (mb) qui entoure ce corps. *En haut, à gauche,* un fragment de la double membrane déjà formé est recouvert par un nouvel amas de particules. Les mitochondries sont placées tout autour du corps paranucléaire; l'une d'elles (m) présente un amas de granulations. La membrane nucléaire est interrompue au niveau d'un pore (p) (G × 46 200).

Fig. 5. — Portion grossie du corps paranucléaire d'un gamète présentant des lamelles ergastoplasmiques en saccules aplatis (G × 102 500).

Fig. 6. — Détail du pourtour du corps paranucléaire d'un gamète en formation, montrant deux mitochondries (m) qui commencent à se charger de granulations (G × 102 500).

Fig. 7. — Mitochondrie (m) à moitié envahie par un amas de granulations (G × 33 500).

Fig. 8. — Mitochondrie complètement envahie par les granulations. On n'y distingue que très difficilement l'emplacement des crêtes (flèches) coupées transversalement ou longitudinalement (G × 33 500).

Fig. 9. — Détail du corps paranucléaire d'un gamète; les mitochondries en apparence, incluses dans ce corps, sont en réalité séparées de ce dernier par la double membrane de celui-ci (mb) (G × 82 000).

A ce moment, 30 mn après le transfert en milieu liquide, plusieurs phénomènes se déroulent simultanément. Les grains de Palade ou « particules R » de Blondel et Turian ([1]) s'agglomèrent autour des structures protoplasmiques plus ou moins denses : noyaux, mitochondries et plus rarement granulations lipidiques. Peu après, l'ensemble des structures figurées du cytoplasme périnucléaire, y compris les concentrations basophiles précédentes, s'accumulent autour du noyau, dont le nucléole redevient subsphérique (*fig.* 3). Les vésicules ergastoplasmiques de ce cytoplasme vont pour la plupart se placer côte à côte et commencent à constituer la membrane du gamète. La plus grande partie du cytoplasme, expurgée de ses éléments denses, est refoulée hors des limites des gamètes, dans la partie centrale du gamétange.

Très rapidement, un tri s'opère dans la masse périnucléaire; les « particules R » sont groupées en une coiffe autour du noyau et constituent le *corps paranucléaire*; les mitochondries sont placées à la périphérie de celui-ci; les vésicules ergastoplasmiques mêlées aux « particules R » se rassemblent à la surface du *corps paranucléaire* où, serrées côte à côte, elles commencent à constituer la double membrane qui l'entourera bientôt (*fig.* 4). La membrane du gamète est alors pratiquement terminée mais 45 mn environ sont encore nécessaires pour parachever l'organisation du gamète et réaliser la dissociation du gros bouchon qui ferme la papille du gamétange.

L'examen de sections ultra-fines de gamètes nous a révélé la présence de lamelles ergastoplasmiques dans le *corps paranucléaire*. Certaines, situées en bordure, peuvent être interprétées comme des fragments d'une membrane transitoire, elle-même bientôt recouverte d'un nouvel amas de « particules R » (*fig.* 4). D'autres ont des profils elliptiques et donc repliés sur eux-mêmes et se rencontrent dans la masse du *corps paranucléaire*, tandis

que d'autres encore y forment des tractus discontinus (*fig.* 5). Nous ne pouvons pas préciser l'origine de ces dernières structures.

D'autre part, dès le début de l'agglomération des « particules R », certaines mitochondries, tout en gardant par ailleurs une structure parfaitement normale, présentent entre leurs crêtes des amas de granules d'aspect analogue à ces particules (*fig.* 6). Au moment où le *corps paranucléaire* a repoussé à sa périphérie tous les organites cytoplasmiques, quelques-unes des mitochondries placées sur son pourtour sont progressivement envahies par ces granules (*fig.* 7). Dans les gamètes mûrs observés à l'intérieur du gamétange ou après leur expulsion, ces mitochondries granuleuses sont complètement envahies et leurs crêtes, à peine visibles, ne permettraient pas d'identifier leur structure originelle sans l'observation des stades intermédiaires (*fig.* 8).

Au cours de son accroissement, le *corps paranucléaire* déborde et entoure des mitochondries, banales ou remplies de granules. Les premières se retrouvent comme incluses dans ce corps envahissant, mais en fait séparées de ce dernier par sa double membrane (*fig.* 9). Il est possible mais difficile à prouver que les secondes soient détruites et se mêlent à la formation paranucléaire.

Nos observations confirment celles de Blondel et Turian (¹) et les complètent sur plusieurs points : d'une part, présence de structures attribuées au reticulum endoplasmique à l'intérieur du *corps paranucléaire* et d'autre part, élaborations de granules autour des nucléoles et dans les mitochondries. Nous n'avons pu jusqu'à présent mettre en évidence l'identité de nature entre ces granules et les particules de ribonucléoprotéine du cytoplasme.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(¹) *J. Bioph. Bioch. Cytol.*, 7, 1960, p. 127-135.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Euphorbiacées. Développement de l'embryon chez le* Mercurialis perennis *L.* Note (*) de M. **Dang-Van-Liem**, présentée par M. René Souèges.

Le *Mercurialis perennis*, par sa tétrade en A_1 et son appartenance à la famille embryogénique du *Senecio vulgaris* L., se comporte différemment des Euphorbes qui ont une tétrade en A_2 et qui se rattachent à la famille du *Myosurus minimus* L. Ces données nouvelles confirment l'origine polyphylétique des Euphorbiacées et leurs relations étroites avec les Malvales.

Les Mercuriales appartiennent à la tribu des Acalyphées. Elles présentent, tant par leurs inflorescences que par la présence d'un calice et l'état bicarpellé de leur pistil, des différences fondamentales avec les Euphorbes, qui font partie de la tribu des Euphorbiées. Actuellement, il n'existe de données embryogéniques que sur le genre *Euphorbia* [1], [2] où les tétrades sont en A_2 et le développement de l'embryon conforme à celui du *Myosurus minimus* L. Il est très important, dans une famille qui compte environ deux cents genres, de vérifier si les caractères embryogéniques sont vraiment homogènes. On sait que les Euphorbiacées se ressemblent surtout par leurs ovaires et par leurs fruits, mais qu'elles diffèrent profondément par les caractères de leur androcée et de leur périanthe, ainsi que par leur anatomie. Nos observations permettent aujourd'hui d'établir les lois qui président au développement de l'embryon chez le *Mercurialis perennis* L.

La tétrade se rattache à la catégorie A_1 c'est-à-dire que *ca* prend une cloison verticale, *cb*, une cloison verticale ou légèrement oblique (*fig.* 2, 5). Au stade suivant, il se différencie quatre quadrants par cloisonnement vertical des deux cellules de l'étage *ca*. En *cb*, l'une des cellules, l'élément *m*, se divise verticalement, l'autre, qui occupe la base de l'embryon, se segmente en deux cellules superposées *n* et *n'*. Les quadrants, à l'aide de parois verticales, donnent huit cellules situées sur un même plan horizontal au lieu de se diviser en octants superposés (*fig.* 8, 9). Parallèlement, le nombre de cellules augmente en *cb*, sans modifier la répartition des étages fondamentaux. En définitive, l'étage supérieur *q*, qui provient de *ca*, fournit la partie cotylée *sensu lato*. A partir des segments *m* et *n*, s'édifie la partie hypocotylée. Dans le segment *n'*, il se différencie, à la partie supérieure et autour de l'axe, un groupe de cellules qui représenteraient les initiales de l'écorce au sommet radiculaire. Les autres éléments, situés à la périphérie de *n'*, sont à l'origine de la coiffe. Il n'y a pas de suspenseur chez la Mercuriale vivace.

L'embryon du *Mercurialis perennis* se rattache, dans la première période de la classification embryogénique, au mégarchétype II et au premier groupe. Il se range dans la famille embryogénique du *Senecio vulgaris*, mais au titre de variante, sa tétrade étant en A_1 et non en A_2. A ce même mégarchétype et procédant de tétrades également en A_1 se rattachent les Tiliacées, certaines Boragacées et les Thyméléacées [3], [4]. Mais une parenté très étroite existe évidemment entre ces types et ceux qui représentent la variante A_2 du même mégarchétype. Des rapprochements

peuvent alors être établis avec les Composées, les Urticacées, les Malvacées, les Gentianacées, quelques Labiées et les Valérianacées. Ces données sont de nature à confirmer les liens de parenté que différents auteurs, tels que Lindley, Engler et Prantl, Wettstein, Bugnon, croient pouvoir établir, à des titres divers, entre les Euphorbiacées d'une part, et, d'autre part, les Géraniales, les Malvales, les Urticales, les Célastrales et les Térébinthales ([5]).

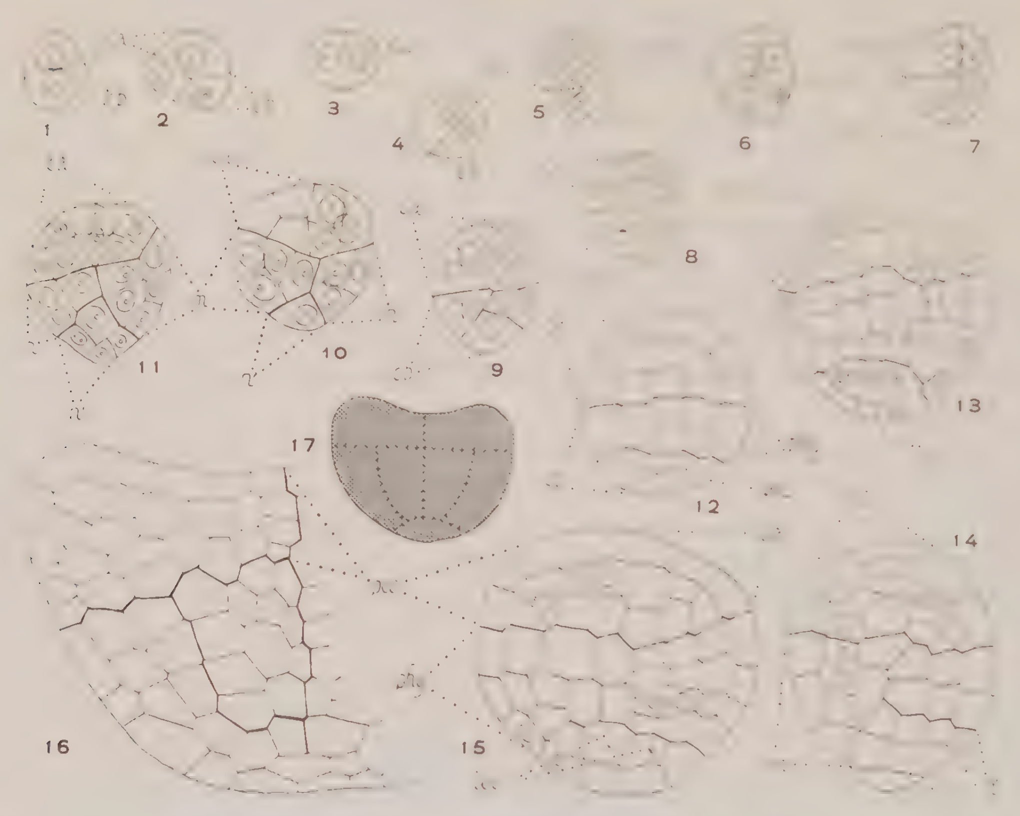


Fig. 1 à 17. — *Mercurialis perennis* L. : Les principaux stades du développement de l'embryon. *ca*, cellule apicale et *cb*, cellule basale du proembryon bicellulaire; *m*, cellule-fille supérieure de *cb* ou groupe cellulaire qui en dérive; *ci*, cellule-fille inférieure de *cb* ou groupe cellulaire qui en est issu; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci* ou groupes cellulaires qui en proviennent; *pco*, partie cotylée; *phy*, partie hypocotylée; *iec*, initiales de l'écorce de la racine (G = 345). Les figures 3 et 4 représentent le même embryon vu d'en haut dans deux plans différents, la figure 3 représente l'étage apical et la figure 4, l'étage basal. Les figures 6 et 7 correspondent aux deux coupes successives d'un même embryon (pour la figure 17, G = 190).

Les Euphorbiacées ne sont pas une famille embryogénétiquement homogène et les Euphorbes appartiennent à un type plus évolué que celui auquel se rattachent la Mercuriale vivace. Des données ultérieures permettront de vérifier si d'autres tribus des Euphorbiacées, en dehors des Acalyphées, se rattachent également au type *Senecio*. Enfin les Buxacées présentent, avec certaines Euphorbiacées au moins, des affinités plus

étroites que nous l'avions pensé initialement, puisque l'embryon de la Mercuriale et celui du Buis appartiennent, dans la première période de la classification embryogénique, au même mégarchétype. Seule la formation, chez le Buis, d'une épiphyse, au stade des quadrants, crée une différence vraiment essentielle entre ce genre et la Mercuriale, puisque cette dernière plante procède d'une tétrade en A_1 et le Buis, d'une tétrade en B_1.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) R. Souèges, *Comptes rendus*, 179, 1924, p. 989; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 73, 1926, p. 245-260.

(2) Dang-Van-Liem, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2378.

(3) R. Souèges, *Embryogénie et Classification*, 9, 3e fasc., 1re période du système, p. 20, Hermann, Paris, 1948.

(4) R. Souèges et P. Crété, *Année biol.*, 28, 1952, p. 36-38.

(5) J. Lindley, *The vegetable kingdom or the structure, classification...*, 1846, p. 275; Engler et Prantl, *Die natürlichen Planzenfamilien*, 19 *c*, Leipzig, 1931, p. 31; R. Wettstein, *Tratado de Botanica sistematica* (Traduccion de la 4e ed. alemana), Madrid, 1944, p. 626; P. Bugnon, *Comptes rendus*, 175, 1922.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

PHYSIOLOGIE ANIMALE. — *Conséquences, sur la spermatogenèse du Moineau domestique, d'une brève période d'illumination et d'alimentation, au milieu de la nuit.* Note de M. **Léon Vaugien**, présentée par M. Léon Binet.

J'ai exposé récemment plusieurs expériences réalisées en vue d'étudier les réactions sexuelles occasionnées, chez les oiseaux nidicoles, par l'extension des conditions métaboliques de la période de veille [1].

Les propriétés d'un niveau métabolique élevé et suffisamment maintenu découlaient de l'affaiblissement des réponses testiculaires du Moineau et de la Linotte illuminés en hiver, lorsque ces oiseaux étaient privés de nourriture durant la fraction d'allongement des jours.

Les répercussions génitales du régime métabolique de la vie active ressortent également des présentes expériences dont le but était de provoquer une variation importante de la croissance des testicules en activant le métabolisme au moment de son minimum journalier, c'est-à-dire vers le milieu de la nuit.

Pour cela, 18 moineaux mâles (*Passer domesticus*) furent répartis, peu après leur capture, en lots égaux dans trois cages identiques mesurant : 105 × 55 × 60 cm :

— un lot était illuminé et approvisionné, chaque jour, de 9 à 20 h;

— les deux autres lots étaient éclairés de 3 à 5 h du matin et de 9 à 18 h mais, pour l'un d'eux, la mangeoire était soustraite entre 3 et 5 h.

La même nourriture, composée de millet, d'alpiste, de pâtisserie (pain de Gênes) et de feuilles de laitue était offerte aux captifs.

Au terme de l'expérience, effectuée entre le 28 février et le 29 mars 1960, les trois lots présentèrent des croissances testiculaires différentes :

— pour le lot éclairé et nourri 11 h consécutives, le poids initial des testicules (moyenne, 8 mg) augmenta de près de 6 fois (moyenne 47 mg) et la présence de spermatozoïdes fut constatée chez un sujet;

— pour les mâles éclairés de 3 à 5 h et de 9 à 18 h, mais non ravitaillés entre 3 et 5 h du matin, les testicules s'accrurent de 8 fois environ (moyenne 61 mg) et montrèrent des spermatozoïdes dans deux cas;

— enfin, dans le lot éclairé et nourri de 3 à 5 h et de 9 à 18 h, les testicules furent majorés de plus de 18 fois (moyenne 148 mg) et parvinrent à la maturité complète chez quatre mâles.

La quantité moyenne de nourriture consommée journellement, sensiblement identique pour les trois groupes, comportait notamment 30 à 31 g de graines.

Les mâles étaient toujours actifs durant les périodes de lumière et j'ai constaté que les oiseaux approvisionnés s'alimentaient aussi durant les 2 h d'éclairage nocturne.

La confrontation des résultats montre que :

— la réaction sexuelle des deux lots nourris à discrétion a été trois fois plus forte pour le groupe dont les 11 h d'éclairement comprenaient une période d'illumination de 3 à 5 h du matin. Ces données rejoignent les observations similaires de C. M. Kirkpatrick (1952), C. E. Jenner (1952) et D. S. Farner (1953) sur la Caille [2], le Moineau à gorge blanche [3] et le Moineau à couronne blanche [4].

— dans le cas des deux lots recevant 2 h de lumière au cours de la nuit, la réaction des oiseaux ravitaillés fut plus du double de celle des oiseaux rationnés. Ce point corrobore mes expériences antérieures montrant que la réponse sexuelle, pour un même régime d'éclairement, augmente lorsque la période alimentaire couvre toute la période d'illumination [1].

Comment interpréter ces résultats ? Il convient de noter que l'état général de l'ensemble des mâles fut apparemment excellent, ainsi que l'attestèrent les valeurs du poids corporel, toujours voisines de 26,5 g.

On ne peut douter que, ni la quantité de nourriture ingérée journellement, ni la durée totale de lumière ne peuvent rendre compte des différences notables du poids des glandes mâles.

La diversité des réactions semble imputable seulement *aux modes de répartition quotidienne d'une même durée d'éclairement et d'une même quantité de nourriture*;

— la comparaison des réponses testiculaires relevées sur les deux groupes illuminés entre 3 et 5 h du matin met en évidence les propriétés stimulantes du facteur alimentaire : les mâles approvisionnés absorbaient, vers le milieu de la nuit, une quantité de nourriture dont la digestion, *et vraisemblablement l'effet*, se prolongeaient après l'extinction de la lumière [7].

S'il n'est pas aisé de savoir par quel mécanisme intime l'apport nutritif, au cours de la nuit, influence la croissance des testicules, il ressort indéniablement que *les phénomènes métaboliques corrélatifs des repas nocturnes conditionnent puissamment le développement sexuel.* Peut-être faut-il envisager, parmi les causes possibles, l'effet dynamique spécifique des aliments ou encore la stimulation temporaire de la fonction thyroïdienne qui, chez la volaille, est en rapport avec la consommation énergétique (A. B. Schultze et C. W. Turner, 1945);

— les réactions des groupes recevant l'éclairage nocturne, plus accentuées que celles du groupe éclairé 11 h consécutives, montrent la supériorité de l'illumination fractionnée, perceptible même chez les mâles privés de nourriture durant les 2 h de retour à l'activité. Cette constatation, sans restreindre la valeur du facteur alimentaire invoqué ci-dessus, révèle une influence connexe due à la suspension transitoire de la longue période d'obscurité.

Il paraît justifié d'insister sur le fait que l'interruption de la nuit se

plaçait aux heures où le métabolisme de l'oiseau est le plus réduit, comme l'a prouvé la chute concomitante de la température corporelle (Riley, 1937; Vaugien, 1959). L'illumination, en substituant, *ipso facto*, l'état de veille au sommeil nocturne, entraînait l'activation soudaine des échanges accompagnée de l'élévation générale de la température. Dès lors, il convient de se demander si la reprise du rythme physiologique de veille n'a pas exercé son influence singulière *en rétablissant provisoirement, au moment de leur fléchissement maximal, les conditions métaboliques indispensables à la gonadostimulation*. En faveur de cette idée, je rappellerai que la simple restriction de l'activité motrice, donc des transformations énergétiques, — suppression ou réduction du vol par l'emploi de cages exigues ou l'amputation des rémiges — compromet fortement le développement sexuel ([6]).

Je soulignerai, de nouveau, que mes informations sont en contradiction formelle avec l'assertion de G. M. Riley selon laquelle la chute thermique de la nuit est une condition essentielle de la spermatogenèse du Moineau.

Conclusions. — *a*. Durant le mois de mars, le Moineau domestique, illuminé journellement 11 h consécutives, se développe sexuellement.

b. La croissance des testicules est majorée si la même durée d'illumination est donnée en deux périodes, l'une de 9 à 18 h, l'autre localisée, dans la nuit, de 3 à 5 h.

c. Si les mâles soumis à l'éclairement fractionné ne sont pas ravitaillés durant les heures d'illumination nocturne, la réponse génitale est réduite de moitié.

d. La diversité des réactions obtenues avec les trois traitements ne peut s'expliquer ni par la quantité totale de nourriture ingérée, ni par la durée journalière de l'éclairement.

e. Le singulier pouvoir stimulateur de la brève période de suspension de l'obscurité, au milieu de la nuit, paraît devoir être attribué au retour temporaire de l'activité physiologique de veille et à la possibilité offerte à l'oiseau de s'alimenter aux heures durant lesquelles le sommeil, l'immobilité et le repos digestif entretiennent un métabolisme minimal.

([1]) L. Vaugien, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3352; 249, 1959, p. 1056.

([2]) C. M. Kirkpatrick, *Science*, 116, 1952, p. 280-281.

([3]) C. E. Jenner et W. L. Engels, *Biol. Bull.*, 103, 1952, p. 345.

([4]) D. S. Farner, L. R. Mewaldt et S. D. Irving, *Science*, 118, 1953, p. 351.

([5]) G. M. Riley, *Anat. rec.*, 67, n° 3, 1937, p. 327.

([6]) L. Vaugien, *Bull. Biol.*, 88, 1954, *p.* 52-67.

([7]) La Perruche ondulée, nidicole qui s'alimente facilement dans l'obscurité complète, parvient à la maturité sexuelle, même si elle est privée de lumière durant plusieurs mois (L. Vaugien, 1951).

(*Chaire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

BIOLOGIE. — *Effet de l'assèchement sur le développement des œufs de* Chirocephalus stagnalis *Shaw (Crustacé Phyllopode)*. Note (*) de M. **Michel Nourisson**, présentée par M. Louis Fage.

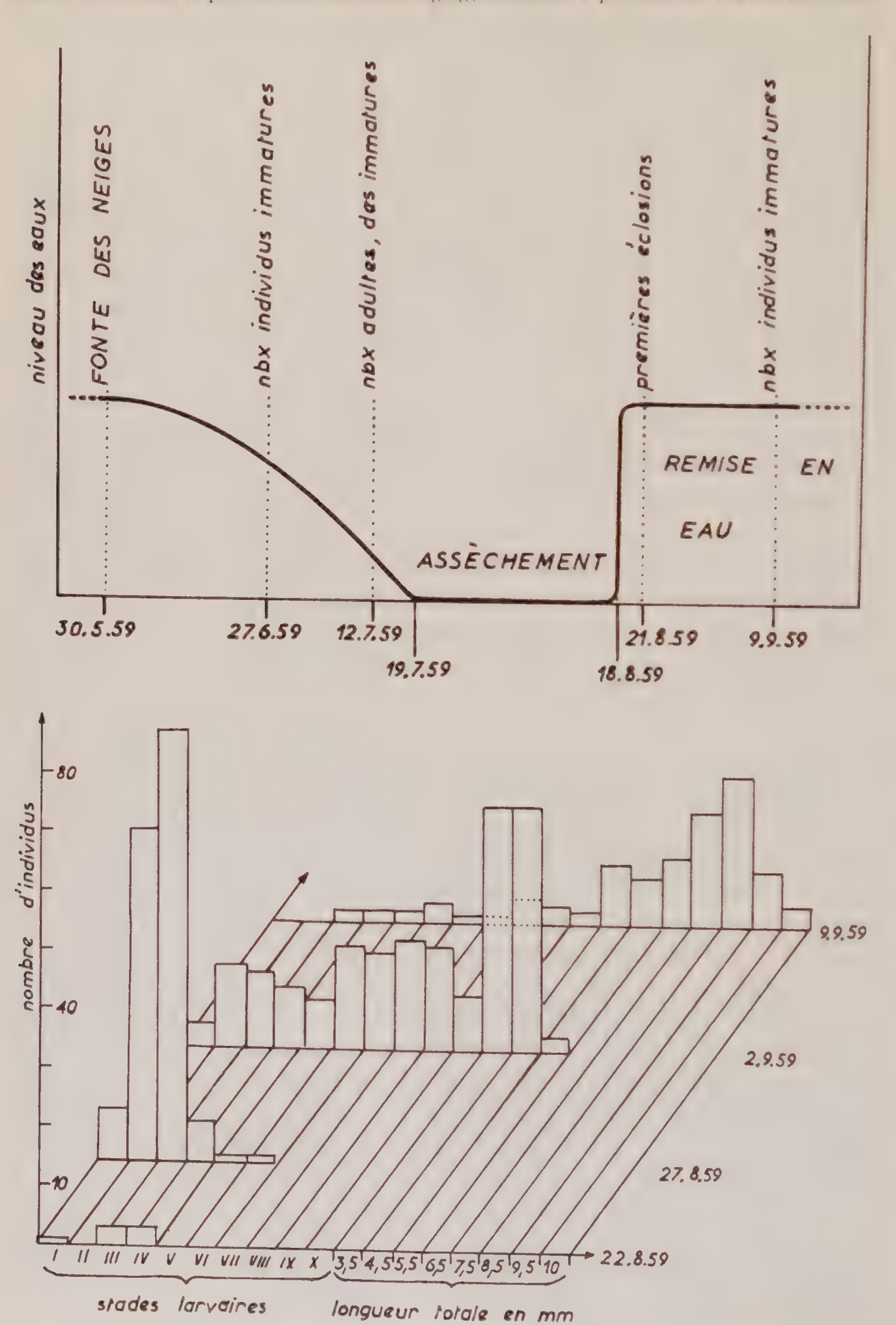
Dans la nature, l'assèchement est un facteur suffisant pour mettre un terme à la diapause naturelle des œufs de *Chirocephalus stagnalis* Shaw.

S'il est désormais admis que les œufs des Phyllopodes peuvent se développer sans assèchement préalable, nous avons montré dans une précédente Note [1] que chez *Chirocephalus stagnalis* ce développement ne se produit qu'entre des limites de température bien déterminées. Plus récemment [2], et toujours en ce qui concerne *Chirocephalus stagnalis*, nous avons constaté que dans la nature, chaque génération est séparée de la suivante par une période d'assèchement. Nous avons émis l'hypothèse que cet arrêt momentané de l'embryogenèse pouvait être due aux variations journalières de la température de l'eau et que, dans ces conditions, une stimulation quelconque — l'assèchement par exemple — serait nécessaire pour mettre un terme à cette diapause. En effet, plusieurs auteurs avant nous ont déjà souligné l'importance de l'assèchement en tant que « facteur activant »; Mathias et Bouat [3], en particulier, ont montré qu'au laboratoire une dessiccation énergique faisait toujours cesser la diapause des œufs de *Branchipus stagnalis*. Il importait donc de rechercher s'il en était bien ainsi dans la nature.

En 1958, nous avions suivi l'évolution saisonnière de l'une des mares temporaires à Phyllopodes de la vallée d'Aumar (Hautes-Pyrénées) [2]. En 1959, nous avons étendu nos investigations à la réserve naturelle de l'Estibère (Hautes-Pyrénées). Qu'il s'agisse de l'une ou de l'autre de ces régions, les petites nappes lacustres qu'on y rencontre sont alimentées presque exclusivement par la fonte des neiges. De ce fait, leur durée est, en général, très courte et excède rarement 50 jours. Les pluies, si abondantes soient-elles, ne parviennent jamais à les remettre totalement en eau; tout au plus peuvent-elles prolonger quelque peu leur existence. Aussi, pour étudier l'effet de l'assèchement sur le développement des œufs, nous avons été dans l'obligation de remettre artificiellement une mare en eau. Nous avons choisi, pour cette expérience, une mare de la réserve naturelle de l'Estibère, asséchée depuis un mois, que nous avons mise en communication avec un ruisseau voisin. Le schéma ci-après en résume l'évolution :

Notons que les immatures recueillis avec les adultes dans la mare en voie d'assèchement (12 juillet 1959) doivent être considérés comme issus de la première et unique génération. Ceci s'explique aisément si l'on sait que les éclosions s'échelonnent sur une quinzaine de jours au minimum alors que la durée de la mare n'a pas excédé 30 jours.

Ainsi que nous l'avions supposé, les premiers nauplii apparurent moins de 3 jours après la remise en eau de la mare. Quatre prélèvements de faune effectués à partir du 22 août 1959, nous ont permis de tracer le stéréo-



gramme ci-avant, lequel donne une image fidèle de l'évolution de la seconde génération de Chirocéphales.

La description des stades larvaires indiqués ci-dessus a fait l'objet d'une publication (4).

En conclusion, il est démontré que dans la région montagneuse de Néouvielle où les œufs de *Chirocephalus stagnalis* sont susceptibles de subir les actions combinées de la dessiccation et du froid, l'assèchement est un facteur suffisant pour mettre un terme à la diapause naturelle de ces œufs.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3122.

(2) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3052.

(3) *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 320.

(4) *La Terre et la Vie*, 106, nº 1, 1959, p. 174-181.

(*Institut de Biologie de Nancy et Station biologique d'Orédon.*)

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Microscope pour observations sous hautes pressions.* Note de M. **Pierre Gavaudan**, Mlle **Hélène Poussel**, MM. **Michel Guyot** et **André Vaucelle**, transmise par M. Clément Bressou.

Description d'un microscope pour observations sous hautes pressions hydrostatiques jusqu'à 1000 atm à optique et mécanique incorporées dans la chambre de compression.

Nos précédentes recherches relatives à l'action exercée par les hautes pressions hydrostatiques sur divers organes ou tissus animaux (1) nous ont conduits à l'étude des phénomènes au niveau de la cellule elle-même. Des résultats déjà appréciables relatifs aux réactions du vacuome et du chondriome dans les cellules de l'*Ascoidea rubescens* Brefeld, Champignon hémiascomycète, avaient été obtenus (2), mais les examens microscopiques ne pouvaient s'effectuer qu'après retour à la pression normale; l'observation directe s'imposait donc, non seulement dans ce cas, mais aussi dans de nombreuses recherches de physiologie cellulaire et réclamait l'usage d'un microscope spécial.

Ce problème de la microscopie sous pression a été étudié antérieurement par Marsland et Brown (3) et Marsland (4). Ces auteurs ont utilisé une bombe munie d'un hublot supérieur pour l'éclairage et d'un hublot inférieur sur lequel, à l'intérieur, reposaient les objets observés par en dessous au moyen d'un microscope inversé monté sur un bâti qui permettait des mouvements d'exploration.

Ayant d'abord étudié l'*Ascoidea rubescens* au moyen d'une préparation classique entre lame et lamelle enfermée dans une bombe puis examinée, après décompression, au microscope ordinaire, nous avons pensé que l'idéal serait de pouvoir observer de telles préparations directement sous pression.

Nous avons décidé de construire un microscope basé sur des principes différents de ceux de l'appareil américain et comprenant un objectif, une platine mobile et un dispositif de mise au point entièrement incorporés dans la chambre à haute pression (5).

L'obstacle à cette réalisation était soulevé aux forts grossissements par la faible valeur de la distance frontale des objectifs; en effet, il est difficile de travailler à travers un hublot répondant aux conditions contradictoires de faible épaisseur et de résistance suffisante pour supporter des pressions atteignant 1000 atm. L'incorporation de l'objectif dans la chambre à haute pression a reçu deux solutions. Dans la première, pour un grossissement 10 x, il a été possible de munir un objectif ordinaire d'un capot avec petit hublot en plexiglas (diamètre, 12 mm; épaisseur, 5 mm). Dans la seconde solution, pour un grossissement 50 x, des objectifs spéciaux ont été construits (6);

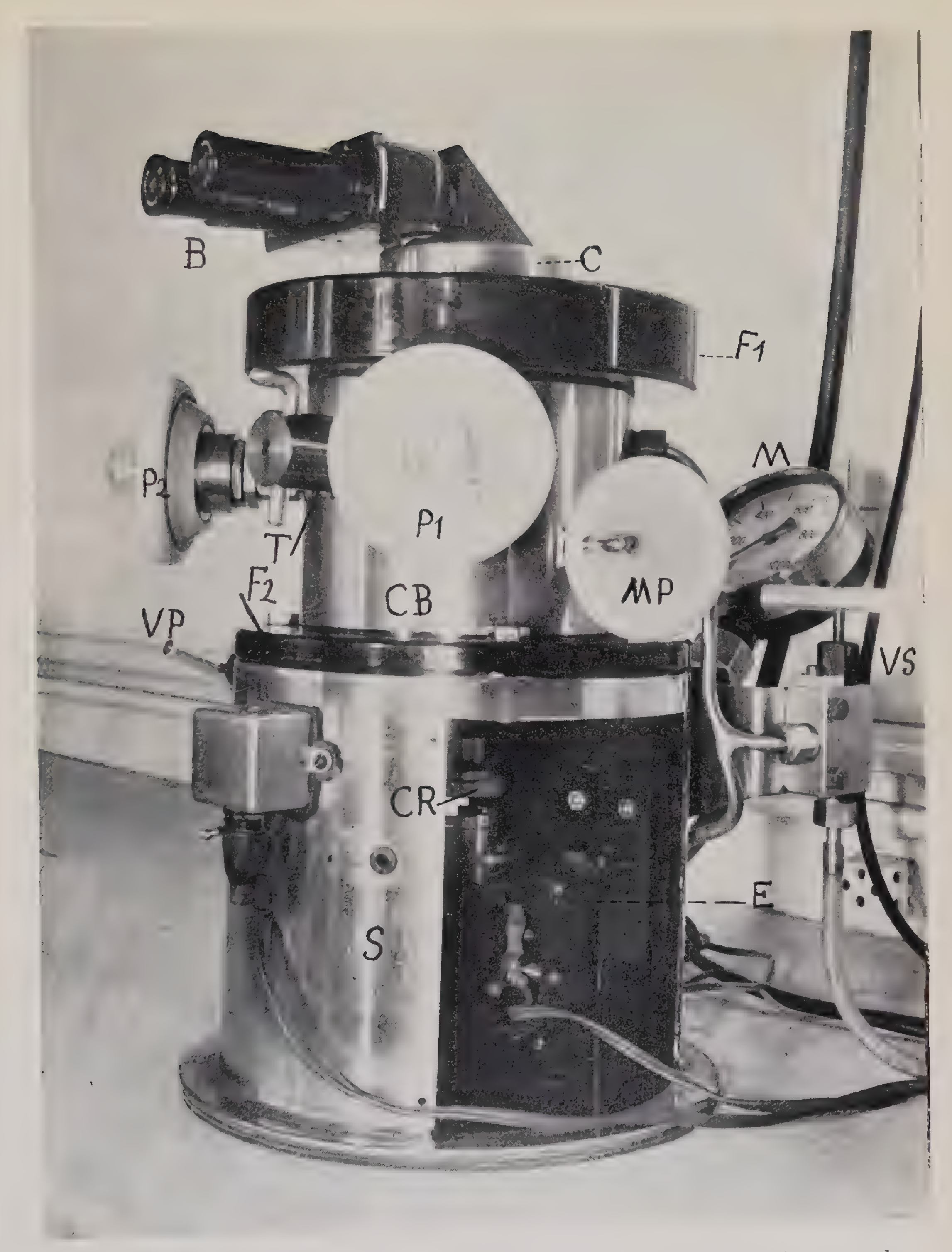


Fig. 1. — Vue latérale du microscope pour observations sous hautes pressions en ordre de marche (légende dans le texte).

Fig. 2. — Vue supérieure du microscope pour observations sous hautes pressions après ouverture de la chambre d'observation (CO) par démontage du chapeau de raccordement au binoculaire et du bloc porte-objectif; on voit à l'intérieur de la chambre d'observation la platine mobile (PL).

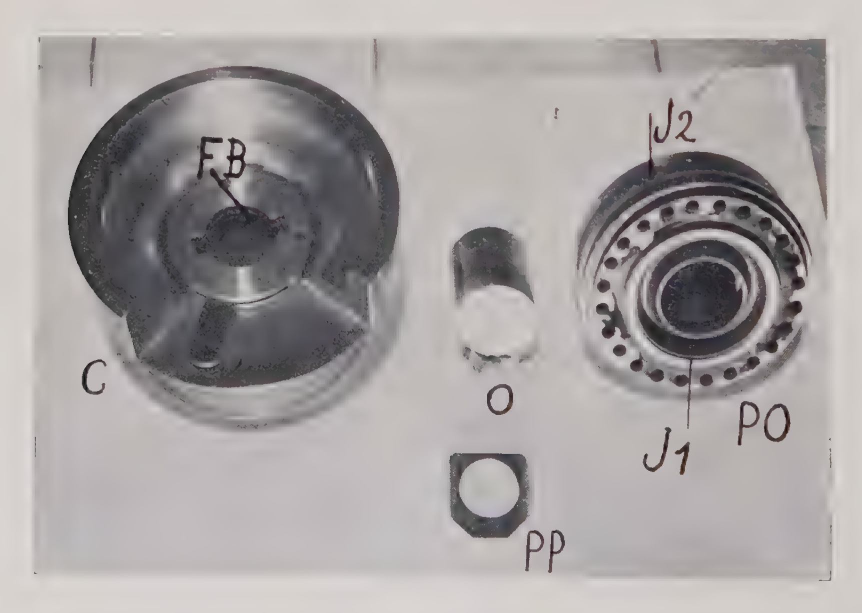


Fig. 3. — C, chapeau de raccordement au binoculaire et de fermeture; PO, bloc porte-objectif assurant l'étanchéité par les joints J_1 et J_2; O, objectif-hublot; PP, porte-préparation.

leur monture spéciale assure la résistance d'une *lentille frontale qui constitue, dans ce cas, le hublot même de la chambre à haute pression.*

Nos premiers essais ont montré la possibilité de travailler, au moins jusqu'à 1000 atm, sans atteindre la limite de rupture.

Le microscope sous hautes pressions comprend un statif constitué par un corps de bombe cylindrique (CB, *fig.* 1 et 2) monté sur un socle creux (S, *fig.* 1) abritant une source d'éclairage classique à bas voltage (E, *fig.* 1) et un condensateur (CR, *fig.* 1); les rayons lumineux pénètrent dans la bombe à travers un hublot inférieur en matière plastique transparente. Le corps de bombe possède les ouvertures suivantes : deux pour l'entrée (VE, *fig.* 2) et la sortie de l'eau (VS, *fig.* 1 et 2), deux destinées aux passages des deux commandes de la platine mobile à déplacements rectangulaires (P_1 et P_2) *fig.* 1 et 2), une laissant passer le mouvement de mise au point par élévation ou abaissement de la platine (MP, *fig.* 1 et 2), une servant de tunnel latéral d'introduction des préparations (T, *fig.* 1), une dernière que ferment le bloc porteur de l'objectif (PO, *fig.* 3), et le chapeau de liaison (C, *fig.* 1 et 3) avec le dispositif binoculaire (B, *fig.* 1). Les trois commandes mécaniques précitées (P_1, P_2 et MP, *fig.* 1 et 2) sont construites sur le principe des vannes sous pression et sont étanchéifiées par des joints à dilatation en matière plastique. A l'exception du chapeau et du porte-objectif qui sont en bronze, tous les organes du microscope, y compris le corps de bombe, sont en acier inoxydable afin d'éviter la corrosion par les liquides physiologiques salins; le corps de bombe est serré par deux frettes (F_1 et F_2, *fig.* 1 et 2) dont l'une au niveau de l'ouverture supérieure prévient toute déformation du filetage interne femelle; à ce niveau, le corps de bombe se ferme par un chapeau (C, *fig.* 1 et 3) assurant le maintien du bloc porte-objectif et la liaison optique avec le binoculaire (C et B, *fig.* 1); ce chapeau est réalisé en bronze pour permettre la rotation sans grippage de son filetage mâle. Le diamètre intérieur de la chambre d'observation (CO, *fig.* 2) est de 6 cm; il permet l'introduction et l'exploration complète d'une préparation constituée par une lame porte-objet et une lamelle couvre-objet de 2×2 cm; la préparation est fixée sur un porte-préparation (PP, *fig.* 2 et 3) constitué par un cadre amovible prenant une position fixe sur la platine par encastrement dans deux glissières; le déplacement de la lamelle couvre-objet est empêché par la pose de languettes de tissu adhésif imperméable.

Le chapeau de fermeture possède un canal cylindrique (C, *fig.* 3) par lequel passent les rayons lumineux provenant de l'objectif et au sommet duquel (en FB, *fig.* 3) peut se fixer le dispositif binoculaire à 90° par rapport *x* l'axe du microscope pour des raisons de sécurité, en cas de rupture de l'objectif sous pression. La partie inférieure du chapeau de fermeture maintient en position rigoureusement centrée le porte-objectif (PO, *fig.* 3) assurant l'étanchéité de la chambre d'observation au moyen de deux joints à dilatation coaxiaux en matière plastique, le premier (J_1, *fig.* 3) autour de l'objectif (O, *fig.* 3), le second (J_2, *fig.* 3) contre la paroi interne de la

chambre d'observation (CO, *fig.* 2). La précision des commandes mécaniques des déplacements de la platine et de la mise au point et la qualité de l'image fournie par l'objectif nous ont donné toute satisfaction.

Le porte-préparation (PP, *fig.* 2 et 3) est introduit dans la chambre d'observation par l'orifice du tunnel latéral (T, *fig.* 1) obturable par un joint à dilatation et un chapeau à vis en bronze; ce dernier dispositif est destiné à éviter à chaque expérience l'ouverture de la bombe par la voie supérieure et le démontage de l'optique. Divers accessoires, dont les vannes d'entrée (VE, *fig.* 2), de sortie (VS, *fig.* 1 et 2) et de purge (VP, *fig.* 1 et 2), un manomètre (M, *fig.* 1 et 2), la commande de la pompe électrique, complètent le microscope sous hautes pressions.

L'appareil que nous avons construit nous permet d'étudier systématiquement les performances mécaniques et optiques des objectifs et nous a déjà donné accès aux recherches cytophysiologiques que nous avions projetées et dont les résultats seront exposés ultérieurement. Nous disposons actuellement d'un grossissement 780 sous 1000 atm et des objectifs plus puissants sont à l'étude. Citons, à titre d'exemple, que nous avons repris l'étude des réactions du cytoplasme à la pression chez *Ascoidea rubescens* et que nous avons pu filmer le comportement sous pression des cils vibratiles de la branchie de l'Huître (7).

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) P. Gavaudan, M. Guyot et H. Poussel, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2688.

(2) M. Guyot, H. Poussel et P. Gavaudan, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2302.

(3) D. A. Marsland et D. E. S. Brown, *J. cell. and compar. physiol.*, 8, 1936, p. 167.

(4) D. A. Marsland, *J. cell. and Compar. physiol.*, 36, 1950, p. 205-227.

(5) Appareil réalisé par la Société S.A.M.E.L.E.C., Poitiers.

(6) Objectifs construits par les établissements Stiassnie.

(7) Ces recherches ont été exécutées grâce à une subvention du C. N. R. S. ayant permis la construction du microscope pour observations sous hautes pressions.

(*Laboratoire de Physiologie cellulaire, Station Biologique de Beau-Site, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Action directe des rayons X sur la croissance* in vitro *des fibres nerveuses de moelles irradiées d'embryons de Poulet.* Note (*) de MM. **Raoul Michel May** et **Jean-Pierre Denèfle**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'action directe des rayons X sur la cellule nerveuse vivante ([1]) et en particulier sur le neuroplasme est un problème loin d'être résolu. Pour détecter l'apparition de radiolésions et suivre leur évolution, nous avons analysé qualitativement et quantitativement les effets directs des rayons X sur la croissance des fibres nerveuses issues de moelles épinières radio-traitées d'embryons de Poulet de 7 jours. La moelle est prélevée aux niveaux thoracique et lombosacré puis séparée longitudinalement en deux cordons identiques; chacun d'eux est découpé en trois à quatre fragments qui sont placés dans un petit cristallisoir stérile à fond de cellophane contenant 5 ml de liquide de Ringer. L'un des deux lots d'une même moelle est irradié, l'autre sert de témoin.

Nous avons utilisé trois doses : 3 400, 3 825 et 4 500 rœntgen. Ces doses ont été obtenues cumulativement sous 70 kV et à 10 mA. Après irradiation, les fragments médullaires sont subdivisés en tronçons d'environ 1 mm de côté selon la technique de May et Thillard ([2]). Les cultures sont observées en contraste de phase, 24, 30 et 48 h après l'explantation et l'irradiation des fragments médullaires.

Nous avons comparé la dégénérescence naturelle des fibres nerveuses à celle induite par les rayons X.

Dégénérescence naturelle. — Dans les cultures témoins (*fig.* 1), la dégénérescence apparaît aux environs de la 48e heure d'incubation à 38° C. L'involution morphologique est la suivante :

1. Apparition plus ou moins rapide et synchrone de verrucosités, de sphérules et d'expansions axoplasmiques dans les plexus.

2. Aspect moniliforme des fibres; ruptures au niveau des constrictions intersphérulaires avec solutions de continuité.

3. Involution des pinceaux apicaux en masses s'étranglant et s'isolant distalement.

La microcinématographie de ces phénomènes révèle d'autres phases dégénératives :

1. Mouvement et relation fugaces entre les fibres nerveuses.

2. Vésiculisation des fibres.

3. Granules agités de mouvements de trépidation dans les vésicules.

4. Reptation, tassement et plissement de certaines fibres (*fig.* 2).

Dégénérescence provoquée. — Dans les cultures de moelles épinières

soumises aux rayons X, la dégénérescence apparaît dès la 24e heure d'incubation.

Suivant la dose administrée on a pu observer les mêmes phénomènes que ceux aperçus dans les cultures témoins, mais les lésions, vésiculisations ou granulisations sont distinctes et non concomitantes.

3 400 r : dégénérescence vésiculeuse, alvéolisation des plexus, mouvement

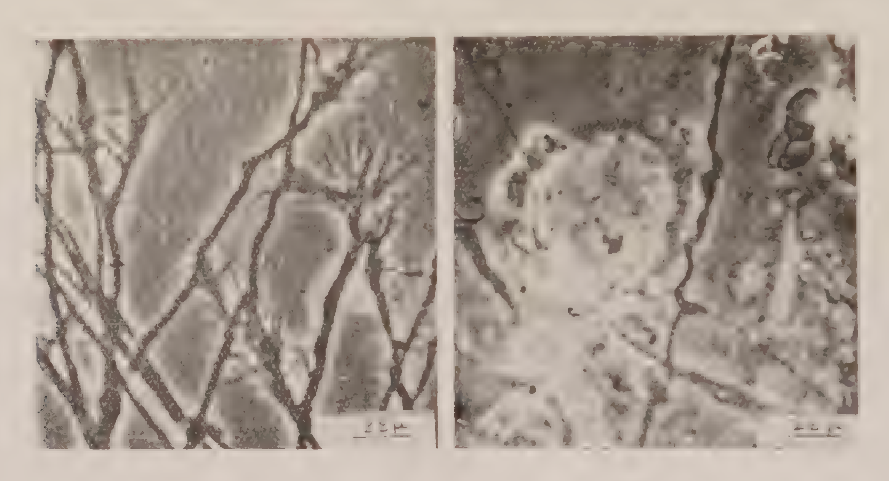


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Aspect au contraste de phase des fibres témoins non irradiées après 24 h de culture. A remarquer les pinceaux terminaux.

Fig. 2. — Culture semblable après 48 h de culture. Dégénérescence vésiculeuse et tassement des fibres.

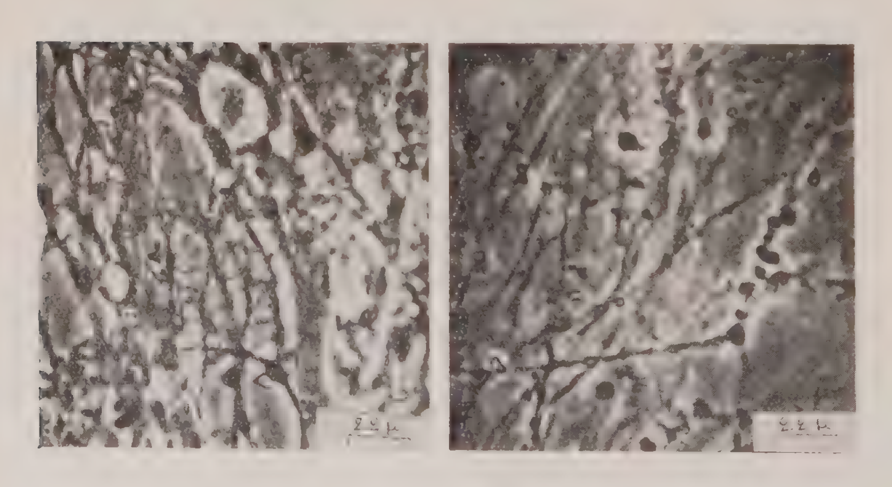


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Culture semblable de fibres irradiées avec 3 400 r après 24 h de culture. La vésiculisation prédomine.

Fig. 4. — Culture semblable de fibres irradiées avec 3 825 r après 24 h de culture. La granulisation prédomine.

accéléré des granules intrasphérulaires et des digitations terminales et latérales (*fig.* 3).

3 825 r : dégénérescence granuleuse; les fibres moniliformes semblent frappées d'inertie (*fig.* 4).

En bref, les fibres radiolésées dégénèrent plus vite que les fibres témoins et proportionnellement à la dose reçue.

D'autre part, nous avons comparé les pourcentages de croissance des fibres normales de 344 cultures témoins à ceux des fibres de 336 cultures irradiées dans le tableau suivant :

Nombre d'heures de culture.		Doses en rœntgen.	Nombre total des cultures.	Pourcentage des taux de croissance.			
				—	+	++	+++
24.......	Témoins		126	21	6	25	48
24.......	Irradiées	3.400	81	27	12	34	27
48.......	Témoins		114	7	15	15	63
48.......	Irradiées	3.400	154	34	22	25	19
24.......	Témoins		104	14	13	16	57
24.......	Irradiées	3.825	101	55	10	25	10

Ce tableau met en évidence deux faits concomittants :

1. Les pourcentages des taux de croissance minimale (+) et moyenne (++) montrent pour 3 400 à 3 825 r, que les fibres nerveuses irradiées sont en général plus longues que celles provenant des fragments de moelles témoins.

Les pourcentages des taux de croissance optimale (+++) des fibres irradiées sont très inférieurs à ceux des témoins.

Conclusion. — L'irradiation de fragments de moelles d'embryons de Poulet au 7[e] jour d'incubation provoque une dégénérescence des fibres nerveuses plus rapide que chez les témoins non irradiés uniquement avec des doses de 3 400 r ou davantage. Les croissances minimale et moyenne prédominent dans le cas de fibres de fragments irradiés, tandis que les fibres des témoins montrent davantage de croissance optimale.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) J. G. Carlson, *Genetics*, 23, 1938 p. 596.
(2) R. M. May et M. S. Thillard, *Arch. Biol.*, 65, n° 3, 1954, p. 339-362.

(*Laboratoire de Biologie animale, Pavillon Curie, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Deshalogénation de la thyroxine en fonction du potentiel oxydo-réducteur.* Note de Mmes **Janine Muzard-Rens** et **Euphrosyne Triantaphyllidis**, présentée par M. Robert Courrier.

Au cours de travaux antérieurs, nous avons montré que la déshalogénation des iodothyronines *in vitro* est une réaction réversible. Nous avons attribué le déplacement de l'équilibre aux variations du potentiel oxydo-réducteur existant dans le milieu d'incubation ([1]).

Nous avons défini deux équations

(I) $$\frac{[I_2][2e]}{[I^-]} = K_1$$ (potentiel de semi-rédution + 0,05 V, à pH = 7)

(II) $$\frac{[\text{Iodothyronine déshalogénée}][I_2]}{[\text{Iodothyronine}]} = K_2.$$

Le potentiel de semi-réduction de ce deuxième équilibre ne pouvait qu'être supérieur à + 0,05 V.

T_4 Témoin	B-Méthyl. —	B-Méthyl. + 2.6-d-indo.	2.6-dichl. Indo.	Krebs. Ringer	K.R + Indophénol	I Témoin.

Radiochromatographie d'incubats de T_4^* dans des milieux à potentiels Redox variables.
Solvant : Alcool amylique III, NH_4OH 2N.

Les expériences, dont les résultats sont consignés ci-après ont pour but de rechercher la zone dans laquelle se situe la valeur de ce potentiel. Son intérêt réside dans le fait que les coupes de tissus déplacent l'équilibre (II) dans le sens de la réhalogénation, laissant ainsi supposer que le potentiel oxydoréducteur des cellules est supérieur à + 0,050 V, valeur qu'on avait habituellement admise.

Une contestation ayant été élevée au sujet de la nature chimique des taches des chromatogrammes ayant le R_f de l'iodure ([2]) J. Muzard-Rens ([3]) a confirmé la présence de l'halogène à l'aide d'un ensemble de

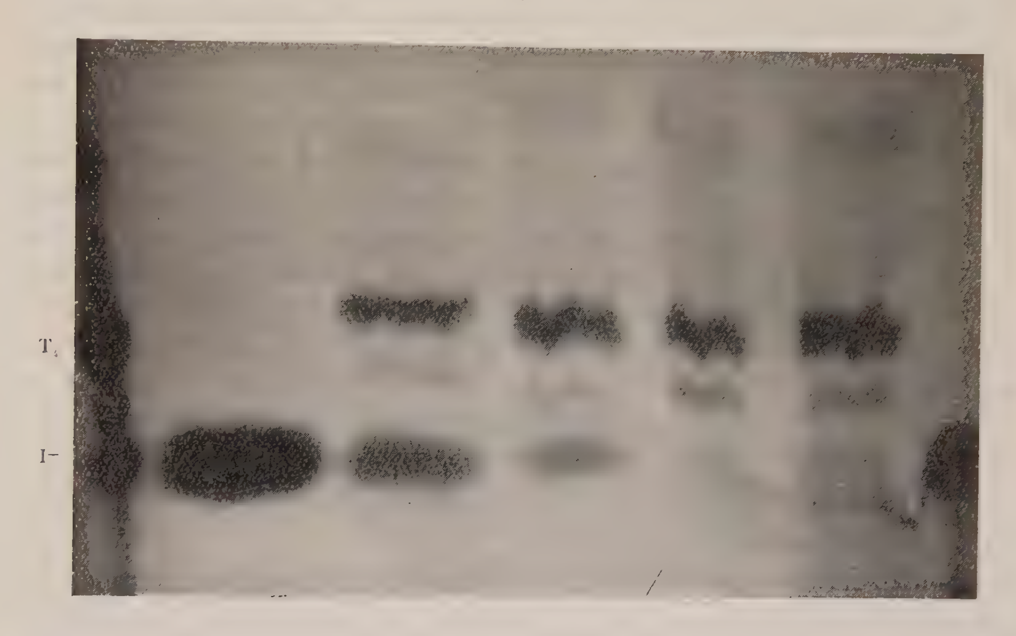
Pourcentage de la déshalogénation en fonction du potentiel oxydoréducteur.

	Tampon PO_4^{---} (E_0=0 V, pH 8).	Krebs-Ringer (E_0=+0,100 V, pH 8).	Krebs Ringer + coupes.	Bleu de méthylène 4 h.	Bleu de méthylène 24 h.	Bleu de méthylène +coupes tuées.	Bleu de méthylène + Krebs.	Bleu de méthylène + Krebs + coupes tuées.	Bleu de méthylène + Krebs + coupes fraiches.	2.6-dichloro-phénol-indo-phénol.	Bleu de méthylène + 2.6-dichloro-phénol.	Bleu de méthylène + T_4 stable.
	40 à 49	38 à 40	29 à 35	61 à 95	77 à 94	35 à 40	37 à 45	37	47	10 à 12	13 à 15	65
Concentration T_4...	environ 10^{-7}											10^{-4}
I-témoin...	de 6 à 10 %											

techniques physicochimiques (électrophorèse, analyse chimique au sulfure de carbone).

1. *Déshalogénation de la thyroxine dans des milieux dont le potentiel Redox est connu :*

— une déshalogénation de 30 à 40 % est obtenue au bout d'une incubation de 3 h en milieux aqueux neutre ou légèrement alcalin (tampon phosphate pH_7 à 8,5). L'iodure radioactif mesuré provient du cycle phénolique de la molécule de thyroxine, les atomes d'iode du deuxième cycle n'étant pas marqués par ^{131}I;



— la déshalogénation est accélérée en présence de bleu de méthylène oxydé dont le potentiel est de + 0,100 V (potentiel de semi-réduction + 0,05 V à pH = 7);

— elle est inhibée par le 2.6-dichlorophénol-indophénol oxydé dont le potentiel est de + 0,250 V (potentiel de semi-réduction + 0,217 V).

La déshalogénation de la thyroxine n'a pas lieu dans une solution équimoléculaire de bleu de méthylène et de 2.6-dichlorophénol-indophénol. La déshalogénation dans le bleu de méthylène seul est donc bien due à l'existence d'un potentiel oxydoréducteur faible et non à une éventuelle action chimique de ce colorant :

— la désiodation provoquée par la présence de bleu de méthylène est ralentie en présence de coupes de tissus frais ou tué par ébullition. Elle est également ralentie en présence de liquide de Kreps-Ringer dont le potentiel oxydoréducteur est de 100 mV environ supérieur à celui du bleu de méthylène (mesures personnelles);

— les substances réductrices (hydrosulfite de sodium) n'accélèrent pas la déshalogénation en l'absence d'intermédiaire électroactif.

2. Une réhalogénation partielle de l'iodothyronine est obtenue :

— par incubation de la solution deshalogénée en présence de coupes de tissu tué par ébullition;

— en présence de sérum sanguin;

— dans certaines conditions physicochimiques ayant pour effet un déplacement de l'équilibre (II) et que des expériences en cours ont pour but de préciser.

La rehalogénation n'est pas obtenue, même dans les conditions précédentes, si l'on déplace les équilibres en ajoutant un excès d'iode inorganique.

3. *Oxydation des colorants indicateurs de potentiel Redox par la thyroxine :*

— le bleu de méthylène décoloré, réduit par un très léger excès d'hydrosulfite sous atmosphère d'azote (potentiel Redox = o) est recoloré par un excès de thyroxine;

— le 2.6-dichlorophénol-indophénol réduit, dont le potentiel est de + 0,200 V n'est pas recoloré par la thyroxine dans les mêmes conditions;

— la recoloration du bleu de méthylène réduit est obtenue en présence d'autres iodophénols (diiodotyrosine) mais n'a pas lieu avec l'aminophénol non iodé correspondant (tyrosine).

Nous pensons pouvoir conclure que le potentiel de semi-réduction de l'équilibre

$$\frac{[\text{Iodothyronine déshalogénée}]\,[I_2]}{[\text{Iodothyronine}]}$$

est situé entre + 0,100 V (bleu de méthylène oxydé) et + 0,200 V (2.6-dichlorophénol-indophénol réduit).

La rehalogénation partielle de la thyroxine déshalogénée en présence de coupes de tissus indiquerait que le potentiel oxydoréducteur des cellules est situé au-dessus du potentiel de semi-réduction de l'équilibre (II).

Par cette méthode nouvelle de détermination des potentiels oxydoréducteurs tissulaires *in vitro*, les valeurs obtenues sont très proches de celles qu'Ehrlich, Aubel et Lévy avaient déterminées par coloration vitale [4]. Les valeurs obtenues par des mesures électrométriques directes dans des homogénats de tissu leur sont inférieures, mais elles sont altérées par la formation, dans le milieu, de substances réductrices, produit du métabolisme cellulaire, pendant la longue durée de mise en équilibre que nécessitent ces mesures.

(1) J. Muzard et E. Triantaphyllidis, *Comptes rendus*, 148, 1959, p. 1429.
(2) Tata, *Biochem. J.* 72, 1959, p. 222.
(3) J. Muzard, *C. R. Soc. Biol.* (sous presse).
(4) R. Wurmser, *Oxydation et réductions*, Presses Universitaires de France, 1930.

(*Laboratoire d'Histologie, Faculté de Médecine de Paris, 45, rue des Saints-Pères.*)

MICROBIOLOGIE. — *Microélectrophorèse en agar d'extraits leptospiriens.* Note (*) de MM. **Joseph van Riel** [1], **Marc van Sande** et Mme **Madeleine van Riel**, transmise par René Dujarric de la Rivière.

La souche leptospirienne étudiée est cultivée sur milieu de Vervoort-Korthof, modifié par Van der Walle [2]. Après une semaine à 30°, la densité microbienne est de l'ordre de 10^8 leptospires par millilitre. 1 l d'une telle culture est, d'après nos essais, nécessaire pour l'investigation envisagée. Le précipité inorganique qui s'est formé dans le milieu est éliminé par une centrifugation de 10 mn à 900 xg, qui n'entraîne le dépôt que de rares leptospires. On soumet alors la culture pendant 20 mn à une force centrifuge de 12 000 xg. On décante le liquide surnageant le culot; on agite celui-ci avec de l'eau physiologique, puis on centrifuge à 12 000 xg pendant 10 mn. Ce lavage est répété cinq fois. Le culot final en suspension dans environ 1 ml est alors traité pendant 60 mn dans un « 9 kc Raytheon sonic oscillator », refroidi par un courant d'eau, à 130 V.

A la suspension homogène ainsi obtenue, on ajoute 3 ml d'une solution de NaCl à 0,85 %. Après agitation, on centrifuge à 20 000 xg pendant 60 mn à la température de 0° C, afin de provoquer le dépôt des débris cellulaires. Le liquide surnageant clair est concentré par ultrafiltration sous 10 atm d'azote et soumis à l'électrophorèse en gel de gélose suivant la technique décrite par Wieme [3]. La migration se fait sur une lame microscopique ordinaire (25×75 mm), recouverte d'une couche d'agar tamponné à pH 8,4 pendant 25 mn à 20 $V.cm^{-1}$.

Après fixation, on colore les fractions protéiques à l'amidoschwarz (Bayer). Leur valeur quantitative est obtenue par mesure de la densité optique à 546 mμ et est calculée par planimétrie. Sur la même lame on laisse migrer une solution étalon désignée comme ASM d'après ses constituants : albumine humaine, sidérophiline et macrodex (dextrane dépolymérisée à charge nulle). Conventionnellement, la distance entre l'albumine et le macrodex est adoptée comme unité. En fonction de cette unité, il est possible d'estimer les mobilités relatives (m_r) des dits constituants du spectre protéique. Le déplacement électrophorétique de la sidérophiline s'effectue à une m_r de 0,470 ($\sigma = 0,013$).

Nous avons appliqué cette technique à deux souches de leptospires : la souche Wijnberg qui fut isolée à Amsterdam en 1926 de l'urine d'un cas de maladie de Weil et est la souche-type de *Leptospira icterohæmorrhagiæ AB;* la souche Wa Leiden, passage 398, qui appartient à l'espèce saprophyte de l'eau, *Leptospira biflexa.*

Le diagramme de la souche Wijnberg (*fig.* 1) permet d'individualiser une quinzaine de constituants protéiques, caractérisés par leur mobilité électrophorétique. Ceux qui sont quantitativement les plus importants

migrent à la hauteur de la sidérophiline. Trois fractions se déplacent à une vitesse nettement supérieure à celle de l'albumine humaine, tandis qu'aucune fraction significative ne possède une m_r négative, c'est-à-dire ne se dirige vers la cathode plus rapidement que le macrodex.

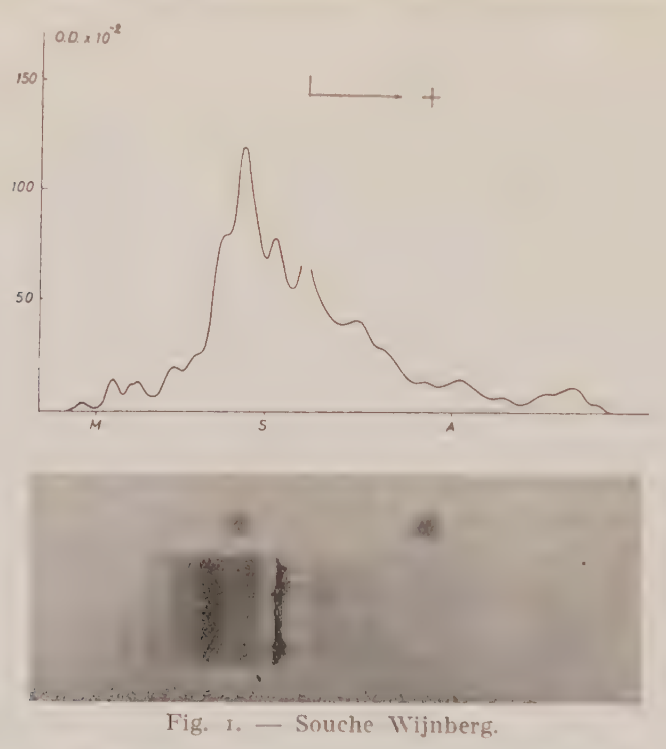


Fig. 1. — Souche Wijnberg.

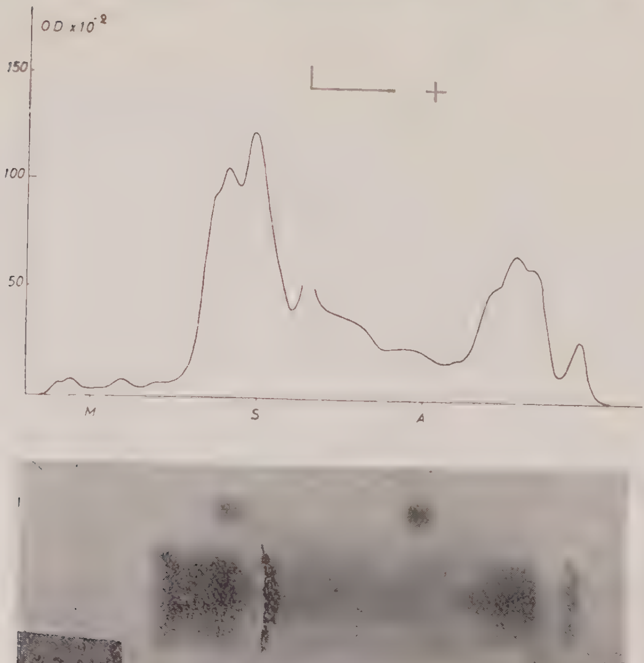


Fig. 2. — Souche Wa Leiden.

Le phérogramme de la souche Wa Leiden (*fig.* 2) est très différent. Ici aussi il y a des fractions importantes dans la zone de la sidérophiline; mais, de plus il y en a deux autres dans celle des pré-albumines.

TABLEAU I. — *Souche Wijnberg.*

m_r	Valeurs relatives %	m_r	Valeurs relatives %	m_r	Valeurs relatives %
0,004	0,4	0,308	17,5	0,741	2,9
0,034	1,6	0,378	29,2	0,786	4,1
0,073	0,8	0,445	13,4	1,035	1,2
0,157	1,6	0,491	10,8	1,335	3,7
0,220	3,3	0,691	6,2	1,472	3,7
0,272	3,3				

Il convient de noter que les éléments qui migrent dans la zone de la sidérophiline, ne sont pas identiques pour les deux souches étudiées; seule celle à m_r de 0,445 semble commune aux deux leptospires.

TABLEAU II. — *Souche Wa Leiden.*

m_r	Valeurs relatives (%)	m_r	Valeurs relatives (%)	m_r	Valeurs relatives (%)
0,057	1,3	0,443	26,9	1,327	25,2
0,178	1,4	0,910	19,7	1,460	3,2
0,332	21,3				

Comme le milieu contient un constituant chimiquement variable, le sérum de lapin, nous avons répété la séparation électrophorétique en utilisant, pour chaque souche, des cultures provenant de lots différents de milieu; la reproductibilité des résultats obtenus avec chaque souche nous autorise à considérer le procédé, appliqué dans les conditions standardisées de notre recherche, comme valable. L'interprétation comporte évidemment la réserve que nous ne connaissons pas le degré de colorabilité par l'amidoschwarz des diverses fractions protéiques. Il nous paraît néanmoins raisonnable d'émettre l'hypothèse que l'image électrophorétique particulière à chacune des souches reflète la mosaïque biochimique de ses constituants.

(*) Séance du 20 avril 1960.

(1) Travail effectué avec l'aide du Fonds National de la Recherche Scientifique.

(2) N. VAN DER WALLE, *Ann. Soc. Belge Méd. Trop.*, 18, 1938, p. 313.

(3) R. J. WIEME, *Studies on agar-gel electrophoresis*, A. R. S. C. I. A., Bruxelles, 1959.

(*Laboratoire des Spirochétoses et Laboratoire de Biochimie de l'Institut de Médecine tropicale d'Anvers.*)

VIROLOGIE. — *Obtention de souches non hémagglutinantes de Myxovirus.* Note (*) de MM. **Louis Colobert** et **Robert Fontanges**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La propriété d'hémagglutiner est donnée pour un caractère essentiel des *Myxovirus*. Comme ces derniers possèdent d'autre part des propriétés neuraminidasiques (¹), on admet généralement que l'hémagglutination traduit l'affinité de l'enzyme pour son substrat et que l'élution ultérieure du virus adsorbé sur les hématies est la conséquence de l'altération du substrat sous l'action enzymatique du virus. Cependant, nous avons pu obtenir à partir des virus A et B de la grippe et du virus *Sendaï* (*Myxovirus parainfluenzæ I*), des souches dénuées de toute capacité de fixation sur les hématies; cette caractéristique va de pair avec l'acquisition d'un pouvoir hémolytique, ou avec l'intensification de celui-ci.

Ordinairement les liquides allantoïques d'embryons infectés par le virus *Sendaï* sont légèrement hémolytiques en même temps qu'hémagglutinants. Or, lorsqu'on inocule par voie allantoïque à des embryons de 10 jours, 1/10e de centimètre cube de dilutions variées d'un liquide allantoïque infecté titrant 640 unités Hirst, on constate que les humeurs des embryons ayant reçu le liquide allantoïque pur, ont un titre hémagglutinant nul mais qu'en revanche ils sont devenus extraordinairement hémolytiques. Dès la dilution 10^{-1}, on observe l'hémagglutination, mais au fur et à mesure que la dilution de l'inoculum croît, le rapport entre le titre hémolytique et le titre hémagglutinant décroît (*fig.* 1). A partir de 10^{-5}, on obtient des liquides allantoïques encore fortement hémagglutinants mais non hémolytiques.

Ces observations vont de pair avec un autre phénomène. Les embryons de poulet qui fournissent les liquides hémolytiques non agglutinants sont morts et hémorragiques. De plus, le vitellus est coagulé et prend l'aspect d'un jaune d'œuf cuit dur. Afin de se rendre compte s'il s'agissait là d'un phénomène toxique dû à un inoculum massif, on a titré le pouvoir infectieux de ces liquides hémolytiques non hémagglutinants. Les résultats sont surprenants. Tout d'abord l'inoculation de ces liquides ne provoque en aucun cas la réapparition de propriétés hémagglutinantes dans les liquides embryonnaires quelle que soit la dilution de l'inoculum, mais en revanche elle provoque la mort de l'embryon de poulet, coagule le vitellus et fait apparaître dans les humeurs des propriétés hémolytiques à des titres aussi élevés que celui du liquide allantoïque de départ, et cela même pour des dilutions de l'inoculum aussi élevées que 10^{-9} et 10^{-10}. Il ne peut donc s'agir d'un effet toxique mais bien d'un effet infectieux, d'autant que les

passages en série sont possibles; dans le cas du virus *Sendaï* nous en avons réalisé six pour l'instant.

Ces résultats ont pu être obtenus également avec des virus A et B des grippes humaines qui sont connus cependant pour être dépourvus de propriétés hémolytiques. On les obtient sans difficulté avec le virus B

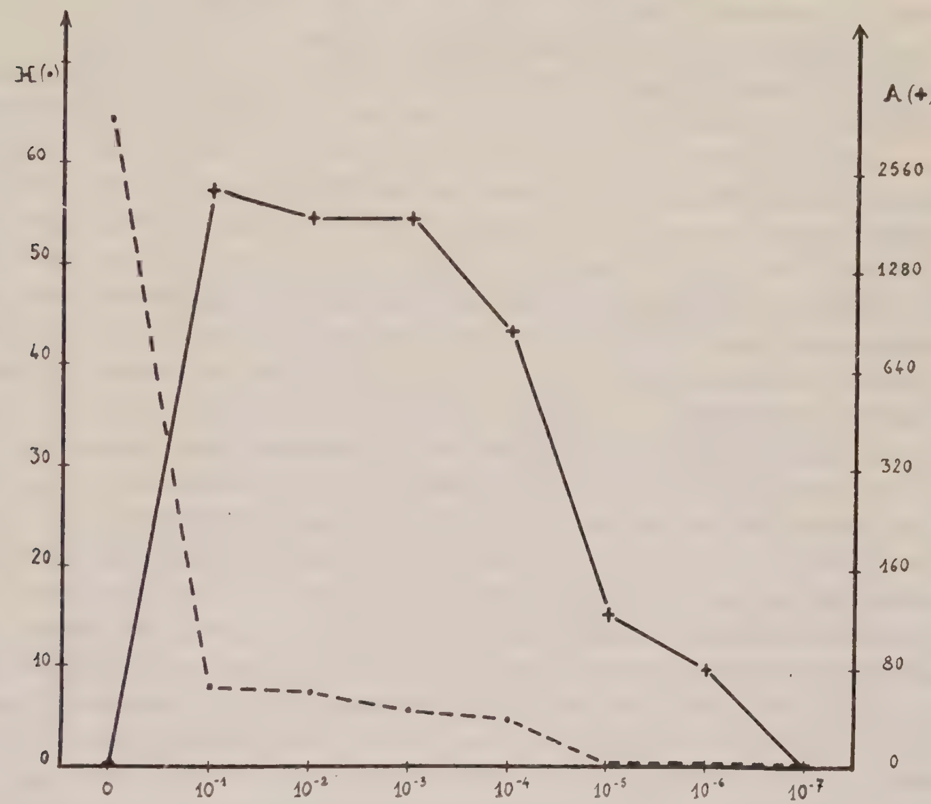


Fig. 1. — Variation du titre hémagglutinant et du titre hémolytique en fonction de la dilution de l'inoculum.

H. Titre hémolytique exprimé en pourcentage d'hématies lysées dans des conditions normalisées.

A. Titre hémagglutinant exprimé en unités Hirst.

(souche *Lee*) et également avec le virus A_2 fraîchement isolé. En revanche, on a échoué jusqu'ici avec la souche PR_8. Avec la souche FM_1, on obtient bien par l'usage d'inoculum massif des embryons morts et des liquides embryonnaires hémorragiques, mais ceux-ci ne sont pas hémolytiques dans les conditions de nos essais.

Si l'on centrifuge les liquides allantoïques hémolytiques, non hémagglutinants mais infectieux (60 000 g, 45 mn) infectés par le virus *Sendaï*, le culot contient le virus car il est hautement infectieux, provoquant la mort des embryons de poulet et la formation de liquides allantoïques hémolytiques non agglutinants. Mais ce culot lui-même n'est plus hémolytique et il demeure non agglutinant.

Le surnageant, lui, est hémolytique, mais il n'est pas hémagglutinant et il n'est pas infectieux. Il apparaît donc que l'hémolyse n'est pas due à l'action directe de la particule infectieuse, mais à la présence d'une substance hémolytique qui n'est pas le virus. Quant à ce dernier, il a perdu toute affinité pour les hématies, il est non agglutinant et non hémolytique. Cependant il contient toujours de la neuraminidase; en effet, si l'on fait agir sur le mucopolysaccharide purifié de la glande sous-maxillaire de bœuf, le liquide allantoïque brut hémolytique et non agglutinant, puis le surnageant, puis le culot de centrifugation, on observe avec ce dernier la libération de l'acide sialique, caractéristique de l'activité enzymatique neuraminidasique commune aux *Myxovirus*, de même qu'avec le liquide brut; en revanche, le surnageant est dénué de cette activité. Il apparaît donc que l'hémolysine et la neuraminidase ne sont pas une même substance; d'autre part, comme l'élément infectieux conserve les propriétés neuraminidasiques alors qu'il ne présente aucune affinité pour les hématies, l'hémagglutine et la neuraminidase ne sont pas non plus une même substance.

L'étude morphologique au microscope électronique permet de constater que les unités infectieuses contenues dans le culot de centrifugation sont différentes de celles contenues dans les liquides agglutinants. Le virus *Sendaï* habituel se présente comme une sphère de 130 à 150 mμ de diamètre environ, aplatie quand les préparations sont faites par simple dessiccation à l'air, entourée d'une sorte d'auréole aplatie. Or, ces éléments ne se rencontrent absolument pas dans les liquides allantoïques hémolytiques, non agglutinants; on n'observe aucune particule dans le surnageant, mais le culot est constitué d'éléments sphériques de 50 mμ de diamètre environ, c'est-à-dire d'un volume environ 10 fois plus faible que le virus habituel.

Conclusions. — Par l'usage d'inoculations massives aux embryons de poulet, on peut obtenir à partir des *Myxovirus* même non hémolytiques, des souches dépourvues de toute activité hémagglutinante. Dans le cas particulier du virus *Sendaï* que nous avons étudié, ces souches non hémagglutinantes conservent cependant les propriétés neuraminidasiques. Elles sont constituées d'éléments sphériques dont le diamètre est environ trois fois plus faible que celui du virion habituel. Ces souches provoquent la formation d'une hémolysine soluble, la mort de l'embryon de poulet et la coagulation du vitellus. Les propriétés infectieuses des *Myxovirus* paraissent donc indépendantes de la capacité d'hémagglutination de ces derniers, qui se présente comme un phénomène contingent, sans rapport avec l'activité neuraminidasique.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) A. Gottschalk, *Advances in Enzymol.*, 20, 1958, p. 135.

(2) C. H. Andrewes, *Virology*, 8, 1959, p. 129.

(*Laboratoire de Bactériologie de la Section technique de Recherches et d'Études des Services de Santé des Armées, Lyon.*)

SÉROLOGIE. — *Analyse immuno-électrophorétique des constituants du sérum de l'Anguille.* Note (*) de M. **Jean Fine** et Mme **Andrée Drilhon**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

L'analyse immuno-électrophorétique pratiquée à l'aide d'un sérum de lapin antisérum d'anguille d'avalaison permet de dénombrer sept fractions dans le sérum d'anguille, sans distinction de sexe. Un tel antisérum se montre étroitement spécifique et ne donne pas de réactions croisées avec six espèces de Teleosteens et une espèce de Selacien.

Au cours de travaux antérieurs ([1]), ([2]) nous avons précisé la nature électrophorétique des constituants protéiques et lipoprotéiques du sérum de l'anguille.

Dans cette Note, nous étudierons l'analyse immuno-électrophorétique du sérum de l'anguille afin de voir si les fractions séparées par électrophorèse sont homogènes ou hétérogènes du point de vue antigénique.

Dans un premier temps, nous avons préparé chez le Lapin un immun sérum antisérum d'anguille. L'immunisation a été conduite par une série d'injections sous-cutanées d'un mélange à parties égales de sérum d'anguille et de polyvinyl-pyrolidone à 25 % (1 ml d'un tel mélange deux fois par semaine pendant six semaines).

L'antigène injecté dans le mélange était constitué par un mélange homogène de 20 sérums d'anguilles d'avalaison. La voie sous-cutanée a été utilisée à cause de la grande toxicité du sérum d'anguille pour le Lapin (une dose de 0,1 ml de sérum injecté par voie intraveineuse tue le lapin en quelques minutes).

L'antisérum obtenu précipite le sérum d'anguille aussi bien en tubes qu'en diffusion en gélose.

L'immuno-électrophorèse ([3]) a été pratiquée sur 20 sérums d'anguilles d'avalaison (femelles) et un sérum de pimpenau (mâle).

Cette technique (*fig.* 1) permet de dénombrer sept composants, sous forme de sept lignes de précipitation, par rapport aux composants protéiques du sérum humain :

— la ligne 1, peu intense à une mobilité d'albumine;
— les lignes 2 et 3, une mobilité d'α_1-globuline;
— la ligne 4, une mobilité d'α_2-globulines;
— la ligne 5, une mobilité de β_1-globuline;
— la ligne 7, une mobilité de β_2-globulines.

Une ligne très importante, la ligne 6, plus proche du réservoir d'anticorps à une mobilité assez étendue, à maximum dans la zone β_1 mais débordant en avant sur les α_2 et en arrière sur les β_2-globulines.

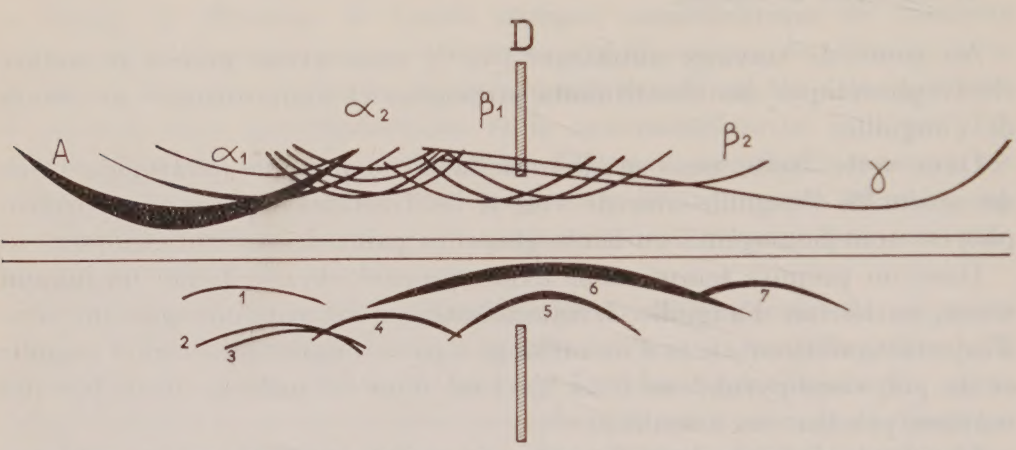
Ces lignes ont été observées aussi bien chez le Pimpeneau que chez l'Anguille d'avalaison et dans les 21 sérums étudiés. Seules des variations d'intensité de ces lignes pouvaient être notées.

L'antisérum utilisé ne donne aucune réaction croisée avec les espèces suivantes : *Conger vulgaris*, *Salmo irideus*, *Acipencer sturio*, *Labrus bergylta*, *Scyllium canicula*.

Discussion. — Par électrophorèse sur papier [1] ou en gélose [2], nous avions pu montrer dans le sérum d'anguille cinq fractions de mobilité différentes et ayant des mobilités comparables :

— la première, à l'albumine humaine ;

— la seconde, aux α_1-globulines ;



Analyse immuno-électrophorétique : Schématisation comparative des fractions.
En haut : du système sérum humain-sérum de cheval antisérum humain ;
En bas : du système sérum d'anguille-sérum de lapin antisérum d'anguille.

— la troisième aux α_2-globulines ;

— la quatrième aux β_1-globulines ;

— la cinquième aux β_2-globulines.

Aucune protéine dans ce sérum n'avait une mobilité comparable aux γ_2-globulines humaines par électrophorèse sur papier, en gélose ou à travers gel d'amidon.

L'immuno-électrophorèse nous permet de scinder les zones α_1 et β_1, chacune en deux composants d'antigénicité différente.

La variabilité de la zone β_1-β_2 observée en électrophorèse en gélose, invoque de véritables différences individuelles chez les anguilles (on peut rencontrer de 1 à 3 composants de cette zone suivant l'individu considéré), mais cette variabilité ne paraît pas trouver de correspondances dans les fractions 5, 6 et 7 individualisées par immuno-électrophorèse dans les mêmes sérums.

En conclusion, le sérum de l'Anguille étudiée en immuno-électrophorèse, possède sept composants antigéniques correspondant à cinq composants principaux électrophorétiques.

Il faut signaler que l'immunisation d'un mammifère tel que le Lapin par des protéines d'un sérum de poisson peut produire un nombre restreint

d'anticorps étant donné son éloignement zoologique. Ce qui expliquerait la relative pauvreté des composants antigéniques de cette espèce.

Par contre, la structure antigénique des protéines chez les poissons paraît différer d'une espèce à l'autre beaucoup plus que ce n'est le cas chez les mammifères.

Une étude plus détaillée de ce problème sera développée dans un travail ultérieur.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) A. Drilhon, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1779; 238, 1954, p. 940.

(2) A. Drilhon, J. M. Fine, J. Uriel et F. Lebourdelles, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1802.

(3) P. Grabar et C. A. Williams, *Bioch. biophys. Acta*, 10, 195 3, p. 193; 17, 1955, p. 67

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 40 m.

L. B.

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 11 avril 1960.)

Présentation par M. *Arnaud Denjoy* de son Ouvrage intitulé : *Équations différentielles périodiques :*

Page 2650, 4e ligne, *au lieu de* sur les voies, *lire* sur les tores.

(*Comptes rendus* du 20 avril 1960.)

Note présentée le 4 avril 1960, de M. *Alexis Lagarde*, Application de la méthode de l'excitation harmonique à la mesure de caractéristiques mécaniques et photoélastiques d'un matériau plastique :

Page 2797, 4e ligne en remontant, *au lieu de* $2\theta|\varepsilon|\,\mathrm{sgn}\,\dot{\varepsilon}$, *lire* $\pi\theta|\varepsilon|\,\mathrm{sgn}\,\dot{\varepsilon}$.